

ISSN . 1341—6480

CODEN : KHKKF8

熊本県
保健環境科学研究所報

平成9年度

Annual Report
of
Kumamoto Prefectural Institute
of Public Health and Environmental Science

No. 27 1997



熊本県保健環境科学研究所

目 次

1	運 営	
1・1	施設及び主要備品	3
1・2	組織機構	5
1・3	職員の構成	5
1・4	職員一覧表, 人事異動等	6
1・5	平成9年度決算額	7
1・6	会議・研修等	8
1・7	購入雑誌	14
2	業 務 概 要	
2・1	微生物科学部	17
2・2	生活化学部	20
2・3	大気科学部	22
2・4	水質科学部	25
2・5	水質科学部地下水科学室	27
3	調 査 研 究	
3・1	各部室の調査研究概要	33
3・2	報文	
1)	熊本県における志賀毒素産生性大腸菌 (STEC) 感染症	38
2)	河川水のpHと底生動物群集との関係	43
3)	湯浦川の水質特性について	47
4)	マガキを用いた海域重金属モニタリングの検討	51
5)	阿蘇火山灰土による有機化学物質の除去能	58
6)	硝酸性窒素による地下水汚染機構解明調査 (第3報)	64
7)	A市地下水の硝酸性窒素汚染機構について (第1報)	71
	—硝酸性窒素濃度分布と排出源との地理的関連解析—	
8)	A市地下水の硝酸性窒素汚染機構について (第2報)	77
	—地下水質及び窒素同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ 値) による汚染源の推定—	
3・3	資料	
1)	インフルエンザの流行調査 (平成9年度)	83
2)	日本脳炎調査 (1997年度)	85
3)	ポリカーボネート製樹脂容器のビスフェノールAの前処理法の検討	87
4)	熊本県下における放射能調査 (平成8年度)	89
5)	熊本県下の酸性雨について (第14報)	91
	—苓北町及び八代市における一降水全量採取結果—	
6)	熊本県下の酸性雨について (第15報)	95
	—阿蘇町及び人吉市におけるろ過式一括採取結果—	
7)	熊本県宇土市におけるA領域及びB領域紫外線量 (平成9年度)	97
8)	間伐材を利用した木炭の河川水中和能に関する実験	100
9)	固相抽出法によるゴルフ場農薬の測定法の検討	104
10)	フレームレス原子吸光装置による多元素同時測定条件の検討	108
11)	飲用地下水からの硝酸性窒素除去の実験 (第2報)	114
3・4	誌上发表論文抄録	117
3・5	学会・研究会発表抄録	118
4	抄 読 会	125
5	熊本県保健環境科学研究所報編集要綱	127
6	保健環境科学研究所運営協議会設置要項	128

3 調 査 研 究

3・1 各部室調査研究概要

3・2 報 文

3・3 資 料

3・4 誌上発表論文抄録

3・5 学会・研究会発表抄録

3 調査研究

3.1 各部室の調査研究概要

微生物科学部

1) 腸管出血性大腸菌 O157 の疫学解析

平成8年5月以降、腸管出血性大腸菌 O157 が全国的に猛威を振るい、各地で多数の集団食中毒や散発下痢症を引き起こしている。県内でも患者が増加しているため、その原因を明らかにするために、従来の細菌学的疫学マーカー検査に加え、プラスミドやパルスフィールド電気泳動法等による比較検討を行った。解析の概要は報文の項に掲げた。

2) 感染症サーベイランスに関する研究

サーベイランス事業では、感染症に対する迅速かつ適切な対策を講じるために、病因ウイルス及び細菌の検出並びに県下の浸淫状況を調査している。感染症の予防を図ることを目的に、検査定点と共同で疾病の推移と病因との関係を調査している。

3) 厚生科学研究 新興・再興感染症研究事業「感染症サーベイランス情報の解析に関する研究」

感染症危機管理の基本活動である感染症サーベイランスにおける、各地域の感染症情報の収集・解析・解析情報提供に関する方法を検討することを目的として九州沖縄ブロックの各地方衛生研究所（地研）での、サーベイランス情報に関する解析実施状況を調査した。また、分かりやすい情報解析結果の表現方法を検討した。九州沖縄ブロックの各地研で、感染症サーベイランス情報解析を毎週行っているのは10地研中1地研のみであった。一般住民に解析結果を提供することを前提として、インフルエンザ様疾患の過去における患者発生数をもとに中央値、最大値、最小値を用いたグラフを作成したところ、従来のグラフより理解しやすいことがわかった。

生活化学部

1) ポリカーボネート製樹脂容器のビスフェノールAの前処理法の検討

ポリカーボネート製容器の材質試験で内分泌かく乱化学物質の一つであるビスフェノールAが基準値以上に検出され問題になった。食品衛生法で定められたポリカーボネートの材質試験は、水質汚濁防止法等環境関係法令で、その排出基準が厳しく規制されているジクロロメタンを用いて溶解し、濃縮する操作が含まれている。そこでジクロロメタンを使用しない簡便な分析法を検討した。

溶出溶媒として、水溶性のテトラヒドロフラン (THF) とジメチルスルホキシド (DMSO) を検討した。DMSO では、フェノール検出部分に大きな吸収を持っていること、また目的物質の抽出率が悪かったことで、溶出溶媒として不適當であった。THF では公定法での値と差異はなく、しかも濃縮操作も不必要であり、変動係数も1.4%と少なく良好であった。詳細については本報資料の項に掲載した。

2) 残留農薬迅速分析法の検討

農産物の残留基準値は、西暦2000年までに200項目に基準が設けられる予定である。先に厚生省から示されたスクリーニング法（残留農薬迅速分析法、以下「厚生省通知法」という。）では、アセトン抽出及び多孔性ケイソウ土カラムを用いた2段階抽出法が採用されているが、分析にかかる時間を更に短縮するために吸水性ポリマーを利用した直接抽出法を検討した。

厚生省通知法と吸水性ポリマーを利用した直接抽出法をトマトを用いて比較検討した。回収実験の結果は両法ともほぼ同等であったが、吸水性ポリマーを利用した場合、最終検液に残るサンプルマトリックスの量が厚生省通知法に比べ多いため、測定時に吸着・分解等の影響が若干大きく現れた。抽出に要する時間は、1検体当たり20～30分間短縮できた。今後、サンプルマトリックスを除去するため固相カラムを用いた精製法を検討する予定である。

大 気 科 学 部

1) 雨水の pH と化学成分調査

酸性雨による環境への影響の実態を把握するとともに、行政検査で実施している酸性雨調査を補完する目的で調査を行っている。

平成9年度は、苓北町及び八代市(昭和63年度から継続)で分割採取試料93試料の pH, EC 及びイオン成分等延べ744成分(平成8年度は82試料延べ656成分)の分析を、阿蘇町及び人吉市(平成3年度から継続)でろ過式採取試料114試料の pH, EC 及びイオン成分等延べ912成分(平成8年度は116試料延べ928成分)の分析をそれぞれ行った。

2) 紫外線量の測定

オゾン層破壊の進行により、有害なB領域紫外線の地上への到達量の増加が懸念されている。庁舎新築移転に伴い、平成7年6月からA領域及びB領域紫外線量、日射量等の連続観測を開始し、これらの変動、推移を検討している。

平成9年度は、得られた毎日の連続観測結果(360検体延べ1,080項目)を用いて、A領域及びB領域紫外線量、及び日射量の変化を検討した(平成8年度は365検体1,095項目)。測定結果の概要については資料の項に掲載した。

水 質 科 学 部

1) 底生動物の群集組成による水質汚染のスクリーニング手法に関する研究

多種多様な物質が日常生活で使われ、河川等において顕在化している。個々の有害物質は環境許容量内の微量な濃度であっても、河川に生息する生物への影響が考えられる。

本県では、河川の環境基準点等35地点について毎年底生動物の調査を実施している。蓄積したデータを用いて、群集組成の変化を解析することにより、水質汚染のスクリーニング手法について検討を行っている。

現在までに、流量の変化に伴う群集組成、源流域の摂食機能群の群集組成及び礫付着藻類と底生動物の摂食機能との関係に起因する水質の変化について調査解析をした結果を報告した。今後は、河川形態別の群集組成について、出現種数、個体数、優占構成種、多様性及び群集類似度による解析を進める。

2) 湯浦川の水質変化に関する調査

湯浦川において、平成6年度より pH の基準超過率が高くなる傾向を示し、底生動物の群集組成が崩れたことを確認したことから、水質、礫付着藻類及び底生動物の調査を開始した。その結果、pH の変動は、底生動物の摂食機能による群集組成と深く関連していることがわかった。特に、グレイザー種は付着藻類の生育を制御し、コレクター種は剥離藻の量に関与することから、摂食機能の構成比は湯浦川中下流域の pH の値を決定する一つの要因となっている。

また、河川水の主要イオン成分などを分析した結果、 HCO_3^- と Ca^{2+} が高濃度であった。この特異的な水質

と礫付着藻類による光合成の影響とが重なって pH を安定的に高めていると推察された。今後は、湯浦川の特異性をより明確にするために、県内の各河川のイオン成分などを調査するとともに、類似する河川についても詳細な検討を行っていく。詳細については報文の項に掲載した。

3) マガキを用いた海水中の重金属モニタリングの検討

平成9年度よりマガキによる海域重金属モニタリングを目的として、八代海沿岸域を対象にマガキ中の重金属濃度(Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Cu)と諸因子(季節、殻長、個体重量等)との関連について検討を行った。その結果、有効なモニタリングを行うためには一定殻長のマガキを生殖時期の6~8月を避けた一定期間にサンプリングすることが必要であることが分かった。

また、モニタリング結果の解析の際、個体重量を考慮することで生息環境による影響を評価できる可能性が見いだされた。今後もマガキ中重金属濃度と水質等他の諸因子との関連についても調査を進めるとともに調査地点をより広範囲に広げ、これまでに得られた知見を基にマガキによる海域重金属モニタリングの有効性について検討を進めていく。詳細については報文の項に掲載した。

4) 間伐材を利用した木炭の河川水中和能に関する実験

県阿蘇事務所林務課では、間伐材の有効利用の一環

として木炭を用いた硫酸酸性河川水 (pH 4.0 前後) 中和プラントの実用化を検討している。今回、この中和プラント設計への基礎資料を得ることを目的に、間伐材を利用した木炭の河川水中和能力に関して室内実験を行った。

その結果、中和能力には木炭の容積比率のみならず接触面積や接触時間の大きさが関係すること、中和は

木炭中に含まれるカリウム塩の溶出によって起こることが明らかになり、木炭が硫酸酸性河川水の中和に有効であることを確認した。今後は実験で得られた基礎資料を基に現地における中和槽の実用化に向けて検討を行う。実験結果の詳細については資料の項に掲載した。

水質科学部地下水科学室

1) 硝酸性窒素による地下水汚染対策調査

平成7年度から熊本県環境生活部環境保全課と協力して実施している調査である。硝酸性窒素による地下水汚染は全国的な問題となっており、本県でも飲用基準 10mg/l を超過する井水が増加傾向にある。この原因の解明のため窒素安定同位体比などについて調査した。詳細については報文の項に掲載した。

2) 固相抽出によるゴルフ場農薬分析法の開発

従来から農薬分析に使用されていたジクロロメタンなどの化学溶媒が排水規制及び健康上の理由から使用が困難になっている。ゴルフ場農薬29種をポリマー系固相抽出剤と酢酸エチルの組合せにより新しい分析法を開発した。詳細については資料の項に掲載した。

3) 飲用地下水からの硝酸性窒素除去の実験

硝酸性窒素が飲用基準を超えた地下水を飲用水として使用している世帯は水道の敷設か再掘削か浄水器設置かの選択を迫られている。この研究は硝酸性窒素除去対策の一環としてM社が開発した家庭用浄水器による除去性能試験を実施したものである。詳細については資料の項に掲載した。

4) 火山灰質土壌による地下水浄化のモデル研究

地下水形成において有害物質のフィルターとしての土壌の役割は大きいものがある。本年度は火山灰質土壌のカラムをつくり、農薬類や有機化学物質の吸着について研究した。詳細については報文の項に掲載した。

Annual Report of Kumamoto Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science

No.27 1997

Contents (Research)

Regular Articles

- 1) A Survey of Shigatoxin-producing *E. coli* Infection in Kumamoto Pref.38
Seiya HARADA*, Megumi IDEGUCHI and Kazuko KATSUKI
* Present Address, Kumamoto Prefectural Meat Inspection Center
- 2) Relationship between pH in Riverwater and Community Composition
of Benthic Fauna43
Taishi ODA, Kiyoshi KUBO, Toshio SAKU and Seiji UEMOTO
- 3) Water Quality of the Yunoura River47
Seiji UEMOTO, Taishi ODA and Kiyoshi KUBO
- 4) Study on Heavy Metal Monitoring in Sea by Oysters51
Toshihiko MURAOKA, Toshio SAKU and Kiyoshi KUBO
- 5) Removal Ability of Organic Chemical Compounds on Aso Volcanic Ash Soil58
Itsusei FUJITA, Masaaki HIROHATA, Tetsuya NAGAMURA,
Hiroshi MATSUSHITA and Ryouzou MATSUOKA
- 6) Study on Mechanism of Groundwater Contamination by Determination of
Nitrate Nitrogen (3)64
Masaaki HIROHATA, Yasuhito OZASA* and Ryouzou MATSUOKA
* Present Address, Environmental Protection Division, Dept. of
Environment & Social Services, Kumamoto Prefectural Government
- 7) Study on Mechanism of Groundwater Contamination by Nitrate Nitrogen
in A-City (1)71
— Analysis by Geographical Relation between Distribution of Nitrate
Nitrogen Concentration in Groundwater and Discharge Sources —
Masaaki HIROHATA, Tatsuya MATSUZAKI *, Itsusei FUJITA,
Hiroshi MATSUSHITA and Ryouzou MATSUOKA
* Present Address, Environmental Protection Division, Dept. of
Environment & Social Services, Kumamoto Prefectural Government
- 8) Study on Mechanism of Groundwater Contamination by Nitrate Nitrogen
in A-City (2)77
— Estimation of Contamination Site by Measurement of Groundwater
Quality and Nitrogen Isotope Values of Nitrate ($\delta^{15}\text{N}$) —
Masaaki HIROHATA, Tatsuya MATSUZAKI*, Itsusei FUJITA,
Hiroshi MATSUSHITA and Ryouzou MATSUOKA
* Present Address, Environmental Protection Division, Dept. of
Environment & Social Services, Kumamoto Prefectural Government

Reports

- 1) Epidemiological Surveillance of Influenza Virus Infection in Kumamoto Prefecture (1997).....83
Koichi NISHIMURA, Yuji ARAHIRA and Kazuko KATSUKI
- 2) Epidemiological Surveillance of Japanese Encephalitis Virus Infection in Kumamoto Prefecture (1997)85
Makoto MATSUI, Koichi NISHIMURA, Yuji ARAHIRA and Kazuko KATSUKI
- 3) Study on Pretreatment (Extraction) for Analysis of Material Quality in Food Container from Polycarbonate87
Keiko KOIDE and Shigeru NODA
- 4) Radioactivity Survey Data in Kumamoto Prefecture (1996)89
Jyo TOMOOKA*, Ryoichi KOBAYASHI, Kazunori UENO, Seiki KINO and Hajime UEKI
* Present Address, Wastewater Treatment Division, Dept. of Civil Engineering, Kumamoto Prefectural Government
- 5) Studies on Acid Rain in Kumamoto Prefecture (14)91
— Samples Collected from Each Rain Fall —
Kazunori UENO, Ryoichi KOBAYASHI and Hajime UEKI
- 6) Studies on Acid Rain in Kumamoto Prefecture (15)95
— Samples Collected by Filtrating Bulk Sampler —
Kazunori UENO, Ryoichi KOBAYASHI and Hajime UEKI
- 7) Ultraviolet Radiation (UV-A, UV-B) Survey Data in Uto City, Kumamoto Prefecture (1997).....97
Hajime UEKI and Hiromichi KITAHARA
- 8) Study on Ability of Neutralizing Acid River Water by Charcoal of Thinned Wood100
Seiki KINO, Seiji UEMOTO and Kiyoshi KUBO
- 9) Study on Measurement of Pesticides in Golf Link by Solid Phase Extraction104
Itsusei FUJITA
- 10) Study on Simultaneous Measurement of Multi-Elements by Graphite Furnace AAS108
Satoshi SAKAEDA and Toshihiko MURAOKA
- 11) Study on Removal of Nitrate Nitrogen from Groundwater (2)114
Satoshi SAKAEDA, Masaaki HIROHATA, Itsusei FUJITA, Tetsuya NAGAMURA, Hiroshi MATSUSHITA and Ryouzou MATSUOKA

3・2 報 文

1) 熊本県における志賀毒素産生性大腸菌 (STEC) 感染症

原田 誠也* 井手口 恵美 甲木 和子

要 旨

本県における志賀毒素産生性大腸菌 (Shigatoxin-producing *E.coli*:STEC) 感染者数は、1991年から1995年までの5年間では22名に過ぎなかったが、O157感染症が全国的に多発した1996年を境に急増し、1996年6月から1998年3月までの2年足らずの間に、新たに79名が確認された。

このうち90名 (90%) はO157感染であり、遺伝子解析によって、25以上の遺伝子型に分類された。また、患者家族の調査から、家族内感染の多発と無症状保菌者の存在が明らかとなった。

キーワード : 志賀毒素産生性大腸菌, STEC, O157, 志賀毒素

はじめに

いわゆる“病原性大腸菌O157”は、1990年10月に埼玉県浦和市の幼稚園で発生した集団感染症の原因菌として一時注目されたが、1996年5月以降、岡山県邑久町を皮切りに全国的に猛威を振るい、各地で多数の集団食中毒や散発下痢症を引き起こしたことから、再び注目されることとなった。特に、同年7月に大阪府堺市の小学校で発生した集団食中毒事例は、死者3名を含む、患者数5,700名以上の世界的にも類を見ない大惨事となったことは記憶に新しい。

この種の大腸菌は、典型的な臨床像が出血性大腸炎であることから、腸管出血性大腸菌 (enterohemorrhagic *E.coli*:EHEC)、または Vero 細胞を壊死させる毒素を産生することから Vero 毒素産生性大腸菌 (Verotoxin-producing *E.coli*:VTEC) と呼ばれていたが、最近、Vero 毒素 (VT) が志賀赤痢菌の産生する志賀毒素ファミリーに含まれるので、志賀毒素産生性大腸菌 (Shigatoxin-producing *E.coli*:STEC) に命名法を統一しようという提案¹⁾ がなされている。それによれば、志賀毒素は Stx, VT1 は Stx1, VT2 は Stx2 のように記載するとされている。

STEC は主として飲食物を介してヒトに感染するが、わずかな菌数でも感染が成立し、ヒトからヒトへの二次感染も稀ではない。その上、一部の患者は、溶血性尿毒症症候群 (hemolytic uremic syndrome:HUS) や脳症等の重篤な疾患を続発して死亡することもある。このため、厚生省は、1996年8月、STEC 感染症を指定伝染病に指定するとともに、各種感染防止マニュアルを作成して予防対策強化に努めている。

本県では、1991年3月に出血性大腸炎の患者から初

めてO157が検出された。以来、我々は STEC 感染症の発生状況調査と分離株の解析を継続し、報告^{2~4)} してきたが、1996年6月以降、感染者数が急増しているので再度報告する。

材料及び方法

1 検査材料

1991年3月から1998年3月までに、STEC の疑い、あるいは STEC として本所に搬入され、Stx が確認された菌株を検査材料とした。

2 検査方法

2-1 細菌学的性状検査

Stx の検出・型別、血清型別、薬剤耐性試験及びプラスミド・プロファイル分析はすべて既報^{2~4)} と同様の方法で実施した。

ただし、O157 の生物型別は、ズルシトール、シュクロース、ラムノースの醗酵性に基づき8型に分類した Khakhria らの方法⁵⁾ から、これに、β-グルクロニダーゼ、ソルビトール、ラフィノースを加え11型に分類した Alecsic et al. の方法⁶⁾ に変更した。

2-2 パルスフィールド電気泳動法 (PFGE法)

による染色体 DNA の RFLP (Restriction fragment length polymorphism) 解析

LB 培地で一夜振とう培養した菌液を遠心集菌して PettIV 溶液に懸濁し、等量の 2% 低融点アガロースを加えてプラグを作成した。これをリゾチームで 37°C 一夜、さらにプロテナーゼ K で 50°C 一夜処理し、PMSF でプロテナーゼ K を不活化後、制限酵素 *Xba* I, *Spe* I 及び *Bln* I などで 4 時間以上消化した。次に 1% PFC アガロースを用いて泳動し、切断パターンを比較した。なお、PFGE 法の試料調整及び泳動条件に

* 現熊本県食肉衛生検査所

表1 熊本県における STEC 感染症発生状況 (1991年~1998年3月現在)

感染者									分離菌株										
番号	発生年月	年齢	性別	住所	症状	血清型	Stx型	感染型	番号	発生年月	年齢	性別	住所	症状	血清型	Stx型	感染型		
1	1991	3	5	男	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散	52	1997	6	2	女	本渡市	患者	O157:H7	1 2	散
2		7	3	男	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散	53		6	35	男	本渡市	保菌者	O157:H7	1 2	家族内
3		8	49	女	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散	54		6	77	男	本渡市	保菌者	O157:H7	1 2	散
4	1992	6	61	女	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散	55		6	74	女	本渡市	保菌者	O157:H7	1 2	散
5		6	6	女	荒尾市	患者	O157:H7	1 2	散	56		6	35	女	本渡市	患者	O157:H7	1 2	散
6		8	3	女	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散	57		6	24	男	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散
7		9	2	女	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散	58		7	1	男	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散
8		11	9	男	上益城郡	患者	O157:H7	1 2	散	59		7	68	女	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散
9	1993	1	8	女	八代市	患者	O157:H7	1 2	散	60		7	7	女	球磨郡	患者	O157:H7	1 2	家族内
10		7	69	男	鹿本郡	患者	O157:H7	1 2	散	61		7	12	男	球磨郡	保菌者	O157:H7	1 2	散
11		8	29	女	八代市	患者	O157:H7	- 2	散	62		7	3	男	球磨郡	患者	O157:H7	1 2	家族内
12		8	2	男	下益城郡	患者	O157:H7	1 2	散	63		7	34	女	球磨郡	保菌者	O157:H7	1 2	散
13		9	6	女	熊本市	患者	O157:H7	- 2	散	64		8	1	女	菊池郡	患者	O26:H20	1 -	散
14		9	7	男	熊本市	保菌者	O157:H7	- 2	家族内	65		8	3	女	本渡市	患者	O157:H7	1 2	散
15		9	3	男	熊本市	患者	O157:H7	- 2	散	66		8	29	女	本渡市	保菌者	O157:H7	1 2	家族内
16		9	71	女	下益城郡	患者	O157:H7	- 2	散	67		8	32	男	本渡市	保菌者	O157:H7	1 2	散
17		10	8	男	熊本市	患者	O157:H7	- 2	散	68		8	2	男	本渡市	患者	O157:H7	1 2	散
18	1994	6	3	男	玉名市	患者	O157:H7	- 2	散	69		8	1	女	球磨郡	患者	O26:H11	1 -	散
19		8	7	男	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散	70		8	32	女	八代市	患者	O157:H7	1 2	散
20		8	4	男	玉名郡	患者	O157:H7	1 2	散	71		8	60	女	八代市	患者	O157:H7	1 2	集团
21		8	6	女	天草郡	患者	O157:H7	1 2	散	72		8	45	女	八代市	患者	O157:H7	1 2	散
22		10	8	男	八代市	患者	O157:H7	1 2	散	73		8	39	女	玉名郡	保菌者	O157:H7	1 2	散
23	1996	6	9	男	八代市	患者	O157:H7	1 2	散	74		8	23	女	菊池郡	患者	O157:H7	1 2	散
24		7	2	男	菊池市	患者	O157:H7	- 2	散	75		8	7	男	八代市	患者	O26:H11	1 -	家族内
25		7	6	男	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散	76		9	5	男	八代市	患者	OUT: HNM	1 2	散
26		7	5	女	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散	77		9	10	男	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散
27		7	5	女	熊本市	保菌者	O157:H7	1 2	集团	78		9	1	女	熊本市	患者	O111: HNM	1 -	散
28		7	5	男	熊本市	保菌者	O157:H7	1 2	散	79		9	12	女	天草郡	患者	O157:H7	1 2	散
29		7	9	女	宇土市	患者	O157:H7	1 2	散	80		10	5	男	阿蘇郡	患者	O111: HNM	1 -	散
30		7	1	女	球磨郡	患者	O157:H7	1 2	散	81		10	1	女	上益城郡	患者	O157:H7	1 2	家族内
31		7	48	女	玉名郡	患者	O157:H7	1 2	散	82		10	24	女	上益城郡	保菌者	O157:H7	1 2	散
32		8	18	男	玉名市	患者	O157:H7	1 2	散	83		10	1	男	玉名郡	患者	O157:H7	1 2	散
33		8	52	男	熊本市	保菌者	O157:H7	- 2	散	84		10	38	男	玉名郡	保菌者	O157:H7	1 2	家族内
34		8	大人	女	熊本市	保菌者	O157:H7	- 2	散	85		10	33	女	玉名郡	保菌者	O157:H7	1 2	散
35		8	11	男	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散	86		10	4	女	玉名郡	保菌者	O157:H7	1 2	散
36		8	4	女	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散	87		10	1	女	水俣市	患者	O157:H7	1 2	家族内
37		8	4	女	熊本市	患者	O26: H11	1 -	散	88		10	23	女	水俣市	保菌者	O157:H7	1 2	散
38		8	8	男	熊本市	患者	O157	-	散	89		11	5	女	芦北郡	患者	O157:H7	1 2	散
39		8	3	女	芦北郡	患者	O157	-	散	90		11	2	男	阿蘇郡	患者	O26:H11	1 -	散
40		8	2	男	球磨郡	患者	O157:H7	1 2	散	91		11	23	女	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散
41		8	大人	男	鹿本郡	保菌者	O157:H7	1 2	散	92		11	1	女	玉名郡	患者	O26: H11	1 -	散
42		9	5	男	阿蘇郡	患者	O157	-	散	93		11	6	男	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散
43		9	6	女	熊本市	患者	O26: H11	1 -	散	94	1998	2	6	女	玉名郡	患者	O157:H7	1 2	家族内
44		9	3	女	菊池郡	患者	O157:H7	1 2	散	95		2	60	女	玉名郡	保菌者	O157:H7	1 2	散
45		9	9	女	菊池郡	保菌者	O157:H7	1 2	家族内	96		2	5	女	下益城郡	患者	O157:H7	1 2	散
46		9	5	男	菊池郡	保菌者	O157:H7	1 2	散	97		3	12	女	八代市	患者	O157:H7	- 2	散
47		10	12	男	串木野市	患者	O157:H7	1 2	散	98		3	17	女	八代市	患者	O157:H7	- 2	散
48		10	55	女	人吉市	患者	O157:H7	1 2	散	99		3	23	男	八代市	患者	O157:H7	- 2	集团
49		11	>30	女	下益城郡	患者	O157	-	散	100		3	23	男	八代市	保菌者	O157:H7	- 2	散
50	1997	3	2	女	熊本市	患者	O157:H7	1 2	散	101		3	21	男	八代市	保菌者	O157:H7	- 2	散
51		5	1	男	八代市	患者	OUT: HUT	- 2	散										

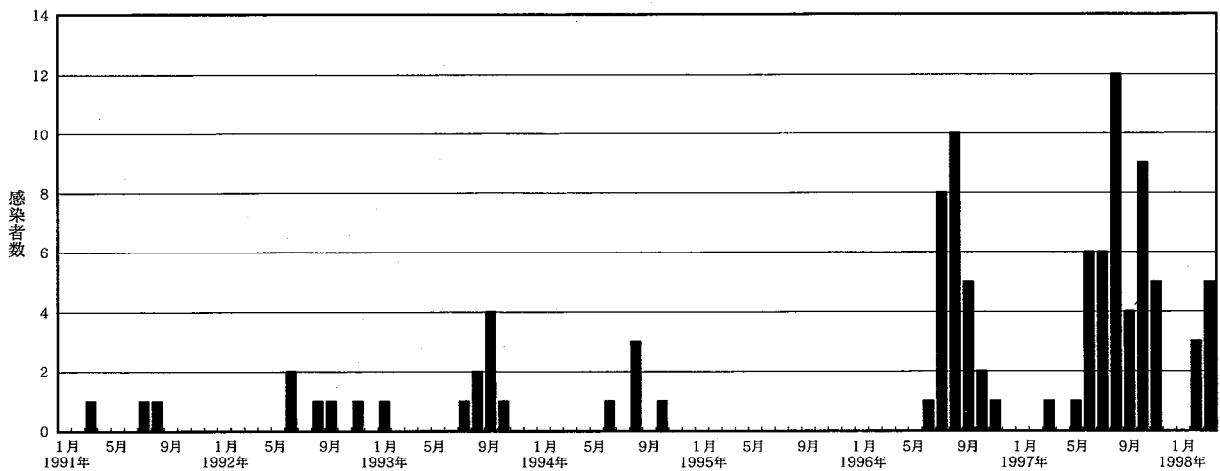


図1 熊本県における STEC 感染症発生状況 (1991年~1998年3月現在：月別)

表2 STEC 感染者の感染様式別分類 (単位:人)

感染様式	患者		保菌者		計
	男	女	男	女	
散发(60件)	27	29	2	2	60
集団(14件) (家族内を含む)	7	14	10	10	41
計	34	43	12	12	101

表3 STEC 感染者の年齢別分類 (単位:人)

年齢	患者		保菌者		計
	男	女	男	女	
≤1	4	7	-	-	11
2~5	15	11	2	2	30
6~10	10	8	1	1	20
11~15	1	2	1	-	4
16~39	3	7	5	6	21
40≤	1	8	3	3	15
計	34	43	12	12	101

については、感染研法⁷⁾をはじめ、種々の条件で検討を行った。

2-3 RAPD (Random amplified polymorphic DNA) 法による解析

染色体 DNA の調整および PCR の条件は感染研法⁷⁾に従った。また、プライマーとして、G11(3'-tgccgctcgt-5'), E19(3'-acggcgtatg-5'), J04(3'-ccgaacacgg-5') などを使用した。

結 果

1 STEC感染症の発生状況

1991年から1998年3月までの STEC 感染者発生状況を表1及び図1に示す。1991年から1995年までの感染者数は、5年間でわずか22名であったが、O157 感染症が全国的に多発した1996年6月以降、本県でも急増し、1998年3月現在、少なくとも101名(熊本市を含む)が確認されている。一般の食中毒同様夏場に多く、人口の多い熊本市(28名; 27.7%)や八代市(13名; 12.9%)に多発する傾向にあったが、県内9市10郡で感染者が確認されており、ほぼ県下全域に及んでいる。

表2, 表3に感染様式別及び年齢別分類を示す。感染様式別の感染者数は、散发事例が60件60名、家族内感染を含む集団事例が14件41名であった。有症患者は、男34名、女43名で女性が若干多かった。無症状保菌者は男女とも12名ずつ計24名であり、散发事例よりも集団事例の方が多かった。年齢別では、全感染者の約60%が10歳以下の患者で、年齢が高くなるにしたがって、患者数は減少し、無症状保菌者が増加する傾向にあった。

表4 STEC の血清型および毒素型分類

血清型	毒素型	株数
O157:H7	Stx1, Stx2	71
O157:H7	Stx2	15
O157:HNT	不明	4
O26:H11	Stx1	6
O26:H20	Stx1	1
O111:HNM	Stx1	2
O UT:HNM	Stx1, Stx2	1
O UT:HUT	Stx2	1
計		101

表5 STEC O157 の薬剤耐性パターン

薬 剤	株数
SM	6
TC	1
SM, TC	5
SM, TC, ABPC	5
SM, TC, ABPC, KM	1
SM, TC, ABPC, KM, CP	1
感受性	55
計	74

表6 STEC O157 のプラスミドプロファイル

プラスミド (Kb)	株数
90	21
90, 6.7	13
90, 3.4	11
90, 85	7
90, 8.4, 6.7	4
90, 85, 6.7	2
90, 60	2
その他 (14パターン)	14 (各1株)
計 (21パターン)	74

2 分離 STEC の分析結果

分離された STEC の細菌学的分析結果を表4, 表5及び表6に示す。

血清型及び毒素型分類では、Stx1, Stx2 両毒素産生性のO157が71株、Stx2 単独産生性O157が15株で、毒素型不明のO157と合わせると、計90株(89%)がO157で占められた。その他にO26, O111, O型別不能株も少数検出された。

薬剤耐性, プラスミド・プロファイル, 生物型, RAPD 法及び PFGE 法は、菌株が入手できた74株のO157について実施した。

薬剤耐性試験では、74株中19株(25.7%)がストレ

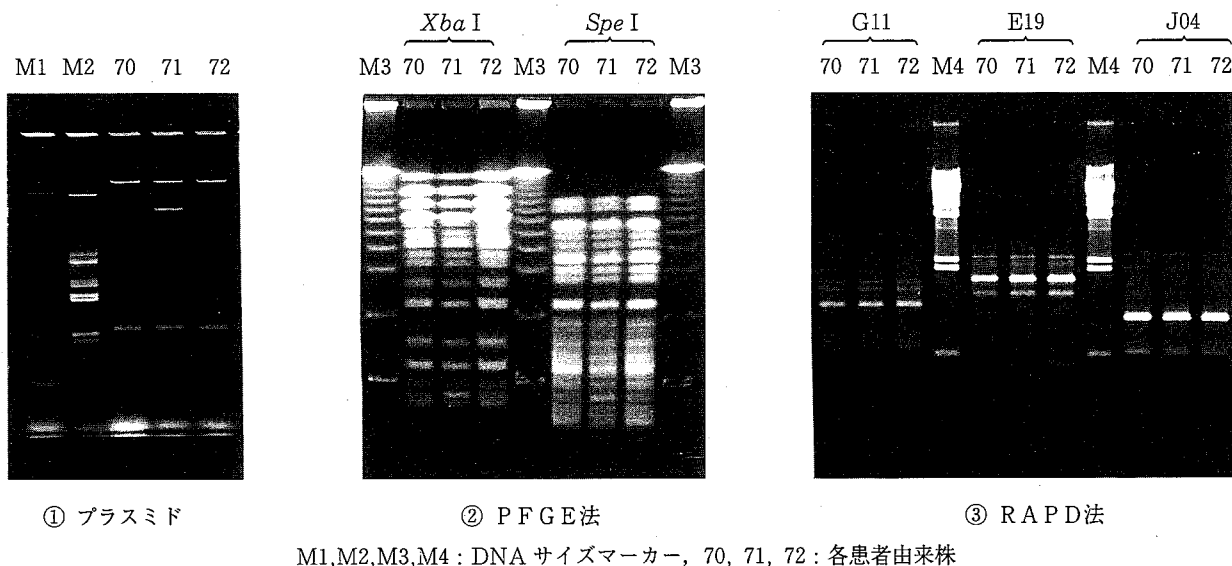


写真1 集団事例の分子疫学解析例

プトマイシン (SM), テトラサイクリン (TC), アンピシリン (ABPC), カナマイシン (KM), クロラムフェニコール (CP) に対して, 単独あるいは多剤耐性を示し, 表5のとおり7つのパターンに分類された。

プラスミド・プロファイル分析では, 表6のとおり21パターンに分類され, 1株を除き, 本菌の接着性に関与するとされる約90Kbのプラスミドを共通に保有していた。なお, これを保有していなかった1株には, 約250Kbの巨大プラスミドが存在した。

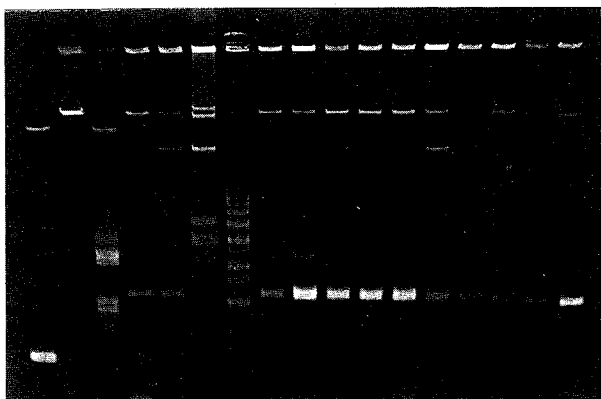
また, データは示さなかったが, Alecsic et al.のO157生物型別分類では, 検査したすべての株が3型であった。

PFGE法は, 制限酵素 *Xba*I 切断によって肉眼的に25パターン以上に分類されたが, 集団事例では, 事例毎にほぼ同一のパターンが観察された。

RAPD法は, G11プライマー使用により少なくとも5パターンに分類され, PFGE法同様, 集団事例では事例毎にほぼ同一のパターンを示した。

写真1に, 1997年8月に八代郡・市で発生した集団事例(患者数3名)の分子疫学解析例を示す。この事例では, 3名の患者由来株は, 血清型, Stx型, 生物型, 薬剤感受性パターン, PFGE法及びRAPD法ともすべて一致していた。しかし, 1株が異なったプラスミド・プロファイル(写真1-①/写真2; 71)を示し, 3株に共通であった約90Kbと約3.4Kbのプラスミドの他に約35Kbのプラスミドを1本余分に保有していた。この株は, 病院からの依頼菌株自体が他の大腸菌に汚染されており, この汚染大腸菌も同一サイズのプラスミドを保有していた(写真2; 71')。そこ

M1 M2 M3 70 71 71' M4 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10



M1, M2, M3, M4 : DNA サイズマーカー
70, 71 : 各患者由来株のプラスミド
71' : 71の患者由来汚染大腸菌のプラスミド
1~10 : 70と71'の混合培養で得られた任意集落のプラスミド

写真2 プラスミドの接合伝達実験

で, この汚染大腸菌と約35Kbプラスミドのない患者由来株を混合培養し, 接合伝達実験を行った結果, 任意に釣菌した10集落中2集落に約35Kbのプラスミドが検出された(写真2; 6,7)。以上の結果から, このプラスミドは伝達性であることが判明し, 3株は同一クローンと判定した。

考 察

最近, 全国的な規模で, サルモネラ・エンテリティディス食中毒等やO157感染症が多発している。特にO157感染症は1996年5月以来の大流行であるが, 本県でも同様の傾向を示している。全国的な大流行の理

由は不明であるが、本県の場合、STEC 感染症に対する関心の高まりと検査法の改良及び STEC 感染症が指定伝染病に指定されたことで、家族内の調査が徹底したことなどが主な理由として上げられよう。

患者家族の調査が徹底されたことで、家族内感染が起こりやすいことや無症状保菌者も多いことが明らかとなり、これら無症状保菌者が、自覚のないうちに新たな感染源となる可能性も示唆された。なお、最近、国内ではサラダや日本ソバなどの予期せぬ食品を感染源とした集団事例も判明しているが、本県では原因食品の特定された事例がなく、今後の検討課題である。

大規模な集団感染が発生した場合、感染源の特定や汚染経路の追求を迅速に行い、患者の拡大を防ぐ必要がある。そこで、近年、進歩の著しい分子疫学的解析手法であるプラスミド・プロファイル分析、PFGE 法及び RAPD 法を試みた。

プラスミド・プロファイル分析は、操作が簡便であり、疫学マーカーとして十分有効であったが、約90 Kb のプラスミド単独保有株などのように、識別不可能な菌株も多数存在した。また、集団事例由来株でもプラスミド・プロファイルの異なる例もあったことから、単独で判定せず、他の疫学マーカーと組み合わせで総合判定を行う必要がある。

PFGE 法は疫学マーカーとして非常に有効であり、これによって、本県には少なくとも25以上の異なる O157 クローンが存在していることや、1996年に大阪府堺市や岡山県邑久町で大流行したクローンとの関連性は低いことなどが明らかとなった。しかし、判定までに日数を要することや、切断パターンの肉眼的な比較が難しく、高価な電気泳動用画像解析装置が必要なことなどの問題点もあった。

RAPD 法は、迅速性では PFGE 法より優れているが、使用機器や酵素の種類により結果が異なるなど、再現性に一部問題があった。しかし、適切なプライマーを使用すれば、一応の結果が期待できると思われる。

最近、O157 の検査法は飛躍的に進歩したが、STEC には O157 以外にも多数の血清型が報告されている。1980年代末以来、ヨーロッパでは O157 以外の STEC が HUS 散発例の10~30%に参与していることや O111, O103, O26 などによる感染症の急激な増加が報告⁹⁾されている。今後は、感染症発生時の迅速な感染源の追求に加え、O157 感染以外の稀な血清型の出現あるいは増加にも十分注意を払う必要がある。

ま と め

- 1 本県の STEC 感染者は、O157 感染症が全国的に多発した1996年を境に急増し、1991年3月から1998年3月の間に、少なくとも101名の STEC 感染者が確認された。
- 2 感染者の90%はO157 感染であり、県内のはほぼ全域で発生している。
- 3 家族内感染の多発や無症状保菌者の存在が明らかとなり、二次感染の危険性が示唆された。
- 4 疫学解析法では PFGE 法が最も優れており、本県で分離された O157 は XbaI 切断によって、25以上の遺伝子型に分類されたが、家族内感染や集団事例ではそれぞれに同一のパターンであった。
- 5 疫学解析の結果プラスミド・プロファイルのみ異なった集団事例で、伝達性プラスミドが確認され、集団事例でもプラスミド・プロファイルの異なる場合のあることが判明した。

文 献

- 1) Galderwood, S.B., Asheson, D.W.K., Keusch, G.T., Barrett, T.G., Griffin, T.J., Strockbine, N.A., Swaminathan, B., Kaper, J.B., Levine, M.M., Kaplan, B.S., Kaurch, H., O'Brien, A.D., Obrig, T.G., Takeda, Y., Tarr, P.I. and Wachsmuth, K.I.: ASM News, **62**, 118 (1996)
- 2) 原田誠也, 中島龍一, 戸上献也, 中川敬一, 高浜美奈子, 木村みゆき, 迫口和美: 熊本県衛生公害研究所報, **21**, 25 (1991).
- 3) 原田誠也, 古賀由恵: モダンメディア, **39**, 331 (1993).
- 4) 原田誠也, 古賀由恵: 熊本県保健環境科学研究所報, **24**, 21 (1994).
- 5) 伊藤 武, 甲斐明美: モダンメディア, **34**, 12 (1988).
- 6) Alecsic, S., Karch, H. and Bockemuhl, J.: Zbl. Bakt., **276**, 221 (1990).
- 7) 国立感染症研究所 細菌部編: 腸管出血性大腸菌 O157 の検出・解析等の技術研修会マニュアル
- 8) CDC EIS Vol.3, No.4, October-December, 578 (1997).

2) 河川水の pH と底生動物群集との関係

小田 泰史 久保 清 策 俊郎 上本 清次

要 旨

環境監視地点である湯浦川の広瀬橋において、1991年11月から1996年5月にかけて pH の値が大きく変動しながら上昇する傾向を示した。この pH の上昇と底生動物の摂食機能による群集組成は、深く関連していることがわかった。特に、グレイザー種は付着藻の生育を制御し、コレクター種は剥離藻の量を規定することから、摂食機能別群集組成比は湯浦川の中下流域の pH の値を決定する要因の一つとなっていた。

キーワード：pH, 礫付着藻, 底生動物, 摂食機能

はじめに

本県では25種類の指標生物による調査法「特定の指標生物を用いた河川の水質評価」¹⁾により、環境基準点等35地点について、1990年から毎年底生動物の調査を実施している。

この調査地点の一つである湯浦川の広瀬橋において、1994年に底生動物の群集組成が崩れたことと、pH の値が高く環境基準を超過する傾向にあることから²⁾、1996年11月から広瀬橋を含めた上流域の調査を行った。その結果、広瀬橋より上流域においてヒラタカゲロウ科などのグレイザー種が減少し、礫付着藻類が繁茂したことにより、河川などの流水においても光合成の影響により pH と DO が変化することを確認した³⁾。

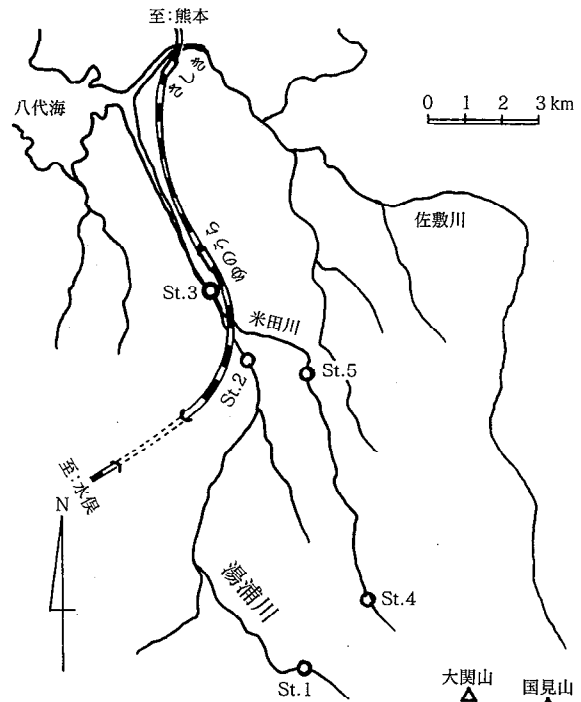
礫付着藻類の活動により河川水の pH が高くなることが報告されているが⁴⁾、河川の物質循環の機能として、底生動物の摂食による礫付着藻類の生育制御との関係は示されていない。本報では湯浦川における底生動物の摂食機能からみた群集組成の経年変動と、河川水の pH の変動との関係について報告する。

調査方法

湯浦川の調査地点を図1に示す。湯浦川は大関山の西の山麓に源を発し、佐敷川の西をほぼ平行に流れる流路延長約13.4kmの2級河川である。

環境監視地点の広瀬橋 (St.3) の他に、上流域の本流にSt.1, St.2の2地点、支流の米田川にSt.4, St.5の2地点の調査地点を設け、河川水と礫付着藻のクロロフィル a の調査を実施した。

広瀬橋 (St.3) の調査は1990年から毎年10月末～11月にかけて行い、底生動物は水深約20～30cmの瀬の石礫底において、D型ネットを用いキック・スイープ法により、1地点3箇所て採集した。底生動物の群集組成は、多様性指数 (H')、群集類似度 (Cλ) 及び摂食機能について検討を行った。



St.1: 古道 St.2: 湯浦橋 St.3: 広瀬橋
St.4: 米田川上流 St.5: 城迫橋

図1 調査地点略図

水質は水温、pH 及び DO について1990年4月から1998年3月までの結果を用い⁵⁾、川の水環境に影響を与える要因として同期間の月別降雨量 (気象月報) を加え解析に用いた。

調査結果及び考察

1 底生動物の群集組成

川の底生動物の群集組成は、常に破壊、遷移が繰り返され、安定した極相群集を維持できないが、群集組成の変動に最も大きな影響を与えるのが流量の変化である。その直接的な要因としての降雨量の経年変化を1990年4月から1998年3月までの月別降雨量で図2に

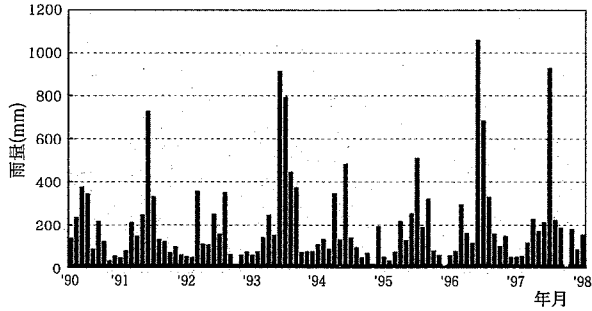


図2 降雨量の経年変化 ('90/4~'98/3)

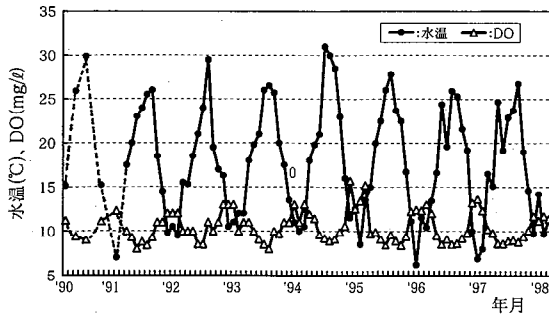


図3 水温とDOの経年変化 ('90/4~'98/3)

示した。生物の生理的要求として最も重要な環境要因である水温とDOの経年変化を図3に示した。

広瀬橋 (St.3) の底生動物の調査結果と多様性指数 (H') を表1に示した。この地点は起伏の穏やかな流域であることから、出現タクサのすべてが平地流域の普通種であり、湯浦川の上流域は渓流域の規模が小さいことから、底生動物相は比較的貧弱で出現タクサ数及び多様性の値は小さい⁶⁾。この地点の安定した極相に近い群集組成は、エルモンヒラタカゲロウ、タニガワカゲロウ属及びコガタシマトビケラが優占構成種となり、コカゲロウ属、ユスリカ科等が常に出現し、多様性指数 (H') が2.2を超える程度と考えられる。群集組成の最もよい状況は、1991年の出現タクサが11種類、第一優占タクソンのエルモンヒラタカゲロウの相対優占率が46.1%、多様性指数 (H') が2.50であった。

群集類似度 ($C\lambda$) を用いて作成したデンドログラムを図4に示した。この結果に示されるように1994年の群集組成は他の年度と大きく異なり、表1に示すようにユスリカとイトミミズの2種類しか出現していないことから、群集組成が崩れていることがわかった。

この群集組成の崩れの要因の一つとして気象条件があり、1993年は5月から9月まで降雨量が非常に多く、豪雨による増水のため河床が破壊され、ユスリカ科が第一優占種となり多様性指数 (H') は1.64と小さくなった。さらに、1994年は降雨量が非常に少なかったこと

表1 湯浦川の底生動物調査結果

生物名	1990	1991	1993	1994	1995	1996	1997
チラガ'ロウ							1
エルモンヒラタカゲ'ロウ	21	36	18				33
シロタニガ'ワカゲ'ロウ	35	5	2				
キブ'ネタニガ'ワカゲ'ロウ	8						1
フタバ'コカゲ'ロウ		2					2
コカゲ'ロウ spp.	3	3	3		4	3	6
エラブ'タマダ'ラカゲ'ロウ		2					
アカマダ'ラカゲ'ロウ							2
ウチマ'シマト'ビケラ							5
コガ'タシマト'ビケラ	9	14			4	75	16
ユスリカ spp.	4	3	40	1	2	7	12
ヒラタ'ロウ	1	2			1		
タニガ'ワカゲ'ロウ	1	9					
SC.アシナガ'ト'ロウ		1					
イトミミズ				4	16		2
ビ'ロウ'イシ'ヒ'ル						1	1
ナミウス'ロウ		1	1				1
出現タクサ数	8	11	6	2	5	5	10
総個体数	82	78	68	17	12	88	79
多様性指数 (H')	2.25	2.50	1.64	0.32	2.08	0.85	2.45

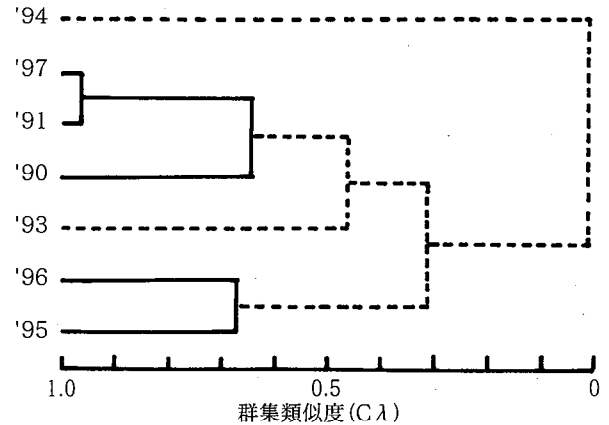


図4 群集類似度を用いて作成したデンドログラム

による河川水の減少と猛暑で水温が30°Cを超え、水環境が悪化したためイトミミズが94.1%と独占的に出現したことにより、多様性指数 (H') は0.32と非常に小さな値を示し、群集組成が大きく崩れたことがわかった。

1995年の群集組成は、個体数は少ないが回復のきざしを示し、1996年には回復の第二段階を示すコガタシマトビケラが第一優占種となった⁷⁾。

1991年と1997年とでは群集類似度 ($C\lambda$) が0.954と非常に類似した。1997年の群集組成が、この地点の最もよい状況であった1991年と類似したことは、底生動物相が回復し安定した極相群集に近づいたものと考えられる。

2 pHの変動と底生動物摂食機能群集

広瀬橋 (St.3) の1990年4月から1998年3月までのpHの経年変化を図5に示した。この地点は1990年に環境基準点として水質調査を開始して以来、pHの値は大きく変動しながら上昇する傾向にあり、1991年11月から1996年5月にかけて基準値の8.5を超過する回数が増加した。特に、秋季から春季にかけてpHの上昇とDOが高濃度になる(図3)傾向を示した²⁾。ただし、1997年7月以降は、環境監視調査においては基準値の8.5を超過していない。

1996年11月から広瀬橋 (St.3) を含めた上流域の調査を開始した結果、中流域 (St.2とSt.5) においてヒラタカゲロウ科などのグレイザー種が減少し、礫付着藻類が繁茂したことにより、河川などの流水においても光合成の影響でpHとDOが変化することを確認した³⁾。

広瀬橋 (St.3) の底生動物の摂食機能による群集組成の経年変化を図6に示した。なお、摂食機能群は下記の4群に大別される⁸⁾。

- シュレッダー：1mm以上の有機物粒(木の葉など)を摂食する機能群
- コレクター：1mm以下の有機物粒(堆積物・懸濁物など)を摂食する機能群
- グレイザー：付着生物群(藻類)を刈り取って摂食する機能群
- プレディター：捕食者の機能群(小型の虫を摂食)

1990年及び1991年は、グレイザー種(特に、エルモンヒラタカゲロウ)が約84%、76%を占め、礫付着藻の生育を制御していた。しかし、1993年夏の豪雨により群集組成が崩れ、コレクター種(ユスリカ spp.)が約66.2%を占めた。さらに、1994年の猛暑による渇水のため水環境が悪化し、コレクター種であるイトミミズが独占的に出現した。また、礫付着藻の活動が活発化したため底生動物の群集組成は、さらに回復が遅れる結果となった。

1995年はグレイザー種が約41.7%出現し回復のきざしが見えるが、総個体数が12個体と非常に少ないことから、グレイザー種の摂食による礫付着藻の生育抑制はできない状況であった。

1996年はコレクター種(コガタシマトビケラ)が約95.5%と独占的に出現した。このコガタシマトビケラは網を作ることから、河床が安定していることを示す指標となる。しかも、コガタシマトビケラが第一優占種となる群集組成は、川の底生動物相の遷移の過程で出現する⁷⁾。また、1996年は比較的降雨の多い年であ

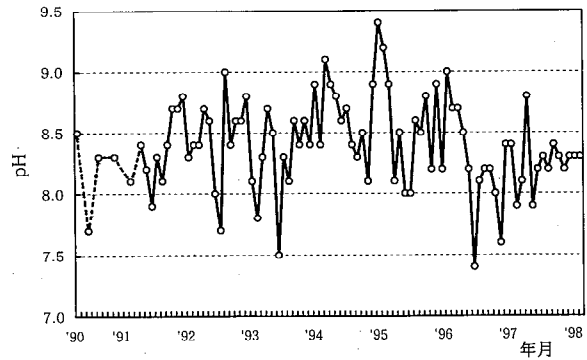


図5 pHの経年変化('90/4~'98/3)

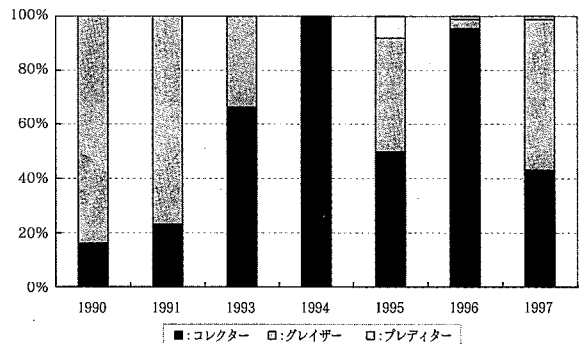


図6 底生動物の摂食機能群集の経年変化

り、中流域 (St.2とSt.5)、下流域 (St.3) では、礫付着藻類の繁茂と剥離が繰り返され、河床礫に対して直立的に生育する珪藻類の *Fragilaria sp.* や *Cymbella affinis* が優占種であった³⁾。

1997年はエルモンヒラタカゲロウが41.7%出現し、グレイザー種が約55.7%を占め、群集組成も1991年に非常に類似していることから、安定した極相群集に近づいたものと考えられた。したがって、グレイザー種による礫付着藻の生育制御機能が働き、光合成による河川水のpHの上昇を抑え、図5に示すように1997年7月から1998年3月までpH値は基準の8.5を超過しなかった。

以上の様に、礫付着藻類に起因する河川水のpHの値は、その河川の水質特性⁹⁾と底生動物の群集組成が深く関与していると考えられた。

図1に示す5地点について、1997年5月から1998年2月にかけて、礫付着物と河川水のクロロフィルaの調査を4回行い、その平均値を図7に示した。礫付着物のクロロフィルaは湯浦川及び支流米田川の中流域であるSt.2とSt.5で、それぞれ141mg/m²、111mg/m²と、他の地点に比べ高い値を示すことは、光合成による河川水のpH上昇の要因となっている。しかし、環境基準点である下流域の広瀬橋 (St.3) では、38mg/m²

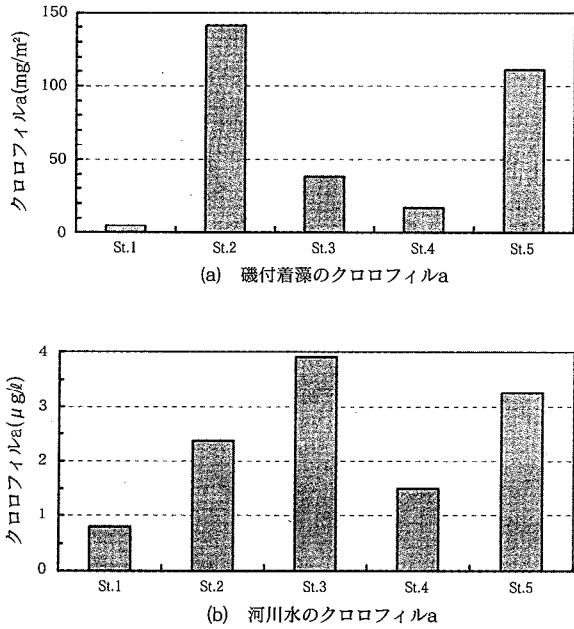


図7 礫付着物と河川水のクロロフィルa

と比較的低い値を示した。この地点の付着藻は階層構造になっており、常に繁茂と剥離が繰り返されているため³⁾、クロロフィルaは2.5~119mg/m²と大きく変動した。

河川水のクロロフィルaは、下流域の広瀬橋(St.3)で3.9µg/l、と最も高濃度な値を示した。中流域のSt.2とSt.5では、それぞれ2.4µg/l、3.3µg/lと上流域のSt.1、St.4に比べ高い値を示し、pHの値も高いことから、中流域で光合成によってpHが上昇した水塊が発生し、下流域に影響を与えていると考えられた。

ま と め

熊本県の南部に位置する湯浦川において、底生動物の摂食機能からみた群集組成の経年変動と、河川水のpHとの関係について調査検討を行った。

1 湯浦川の環境監視地点である広瀬橋(St.3)は、pHの値が上昇する傾向にあり、1991年11月から1996年5月にかけて基準値の8.5を超過する回数が増加した。特に、秋季から春季にpHの上昇とDOが高濃度になる傾向を示した。ただし、1997年7月以降は、環境監視調査においては基準値を超過していない。

2 1993年の豪雨の影響により群集組成が崩れ、回復の第一段階であるユスリカ科が第一優占種となるが、1994年が猛暑のため流量の減少と水温の上昇により群集はさらに破壊され、コレクター種が独占的に出現した。1995年はグレイザー種が出現し回復のきざしを示した。1996年には遷移の第二段階を示すコガタシマトビケラが第一優占種となり、1997年はグレイザー種が約55.7%を占め、ほぼ回復し、安定した極相群集に近づいた。

以上の様に、底生動物の摂食機能による群集組成は、河川水のpHと深く関連していることがわかった。特に、グレイザー種は礫付着藻の生育を制御し、コレクター種であるシマトビケラ類は剥離藻の流下量に関与することから、群集組成比は湯浦川の中下流域のpHの値を決定する一つの要因であると考えられた。

文 献

- 1) 小田泰史, 杉村継治, 久保 清: 用水と廃水, **34**, 112 (1992).
- 2) 小田泰史, 那須義則, 久保 清: 熊本県保健環境科学研究所報, **25**, 29 (1995).
- 3) 小田泰史, 久保 清, 策 俊郎, 北岡宏道, 上本清次: 熊本県保健環境科学研究所報, **26**, 41 (1996).
- 4) 丹保憲仁, 芳賀 卓, 庵谷 晃: 水道協会雑誌, **53**, 20 (1984).
- 5) 熊本県: 水質調査報告書, 平成2~9年度, (1990~1997).
- 6) 小田泰史, 杉村継治: 全国公害研究会誌, **15**, 169 (1990).
- 7) 中島重旗, 小田泰史, 松並裕子: 陸水学雑誌, **45**, 220 (1984).
- 8) 市川秀夫: 東京農工大学農学研究科修士論文, (1986).
- 9) 上本清次, 小田泰史, 久保 清: 熊本県保健環境科学研究所報, **27**, 47 (1997).

3) 湯浦川の水質特性について

上本 清次 小田 泰史 久保 清

要 旨

湯浦川においては、pHの値が環境基準を超過する高い値をしばしば示しているが、礫付着藻類と底生動物の調査により、礫付着藻類の繁茂がその原因と推定されている。今回、河川水質の主なイオン成分について分析を行ったところ、 HCO_3^- や Ca^{2+} 濃度が他の河川に比べかなり高く、このことが特異的な礫付着藻類による光合成の影響と重なってpHを恒常的に高めているものと推定された。

キーワード：pH, アルカリ度, HCO_3^- , イオン成分

はじめに

河川水の溶存化学成分濃度は流域の地質、降雨、生物相の自然条件と生活排水や肥料等の人為的条件が複雑に関係しあって変動する。河川水のpHは、藻類などの水棲植物の活動が活発化し、水中の溶存酸素の量が多くなれば、高くなる事が知られている¹⁾。県南の湯浦川においては、環境基準点である広瀬橋での調査が1990年より開始されて以来、他の地点に比べpHが高く、度々環境基準を超過する傾向にある。このことについては、底生動物の群集組成や礫付着藻類との関係について既に報告されている^{2),3)}。そこで今回、湯浦川の水質特性の面からpHが高くなる要因について検討を行ったのでその概要について報告する。

調査方法

1 調査地点の背景

調査地点略図を図1に示す。

湯浦川は、水俣市と芦北町との境にある大関山に源を発し、芦北町を北北西に流下して八代海に注ぐ延長約13.4km程度の小河川である。ST-2(湯浦橋)とST-3(広瀬橋)の途中で、同じく大関山に水源を持つ米田川と合流する。また、佐敷川は大関山とそれに隣接する国見山の間あたりを水源とし、米田川の北部をほぼ並行して流下し、八代海に注ぐ約16.7km程度の小河川である。一方、水俣川は国見山や大関山を水源域とし、河口近くで矢筈岳周辺を水源域とする湯出川と合流し、八代海へ注ぐ全長約16.5km程度の河川である。その集水域はほぼ水俣市全域となっている。

これらの地域の表層は主に安山岩の地質である。特に、佐敷川と湯浦川の水源地から中流域までほとんど同じ安山岩からなっている。さらに中流域から河口にかけては固結堆積物と呼ばれる地質が表層に現れるようになる。一方、水俣川においても、その集水域のほとんどは安山岩質であるが、水源付近から中流域にか

けて川に沿った周辺に主に四万十層群と呼ばれる固結堆積物が表層に現れており、他の河川とは若干異なっている⁴⁾。

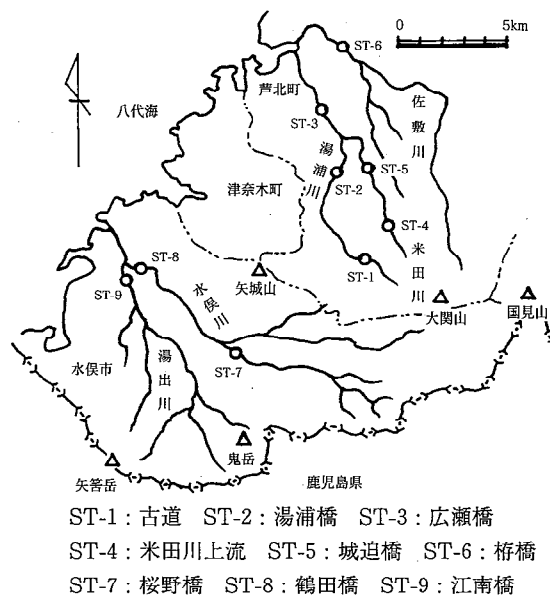


図1 調査地点略図

2 調査期間

調査は1996年9月、10月、12月、1997年1月、2月、3月、5月、8月、11月、1998年2月に実施した。

なお、1996年10月、1997年3月及び1998年2月には夜間の調査も行った。補足調査として湯浦川に近い佐敷川の環境基準点である椿橋(ST-6)、水俣川の環境基準点である桜野橋(ST-7)、鶴田橋(ST-8)及び水俣川の支流の補助監視地点の江南橋(ST-9)の水質について分析を行った。

補足調査について、ST-6～ST-8では1997年8月から1998年3月までの間月1回(計8回)、ST-9では1997年8月、11月及び1998年2月に月1回(計3回)調査を行った。

3 分析項目及び分析方法

分析項目は、pH、溶存酸素濃度 (DO)、アルカリ度 (pH4.3)、陽イオン (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})、陰イオン (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , HCO_3^-)、電気伝導度 (EC) である。なお、1998年2月9日の調査分については、無機炭素濃度 (IC) も分析した。

分析は、試料を研究室に持ち帰った後、pH、EC、アルカリ度は速やかに、また、他の項目については一時冷蔵庫に保管した後、できるだけ速やかに行った。pHはデジタル pH メーター (東亜電波工業株: HM-60V) で、ECはカスタニー LAB 導電率計 (株堀場製作所: DS-15) で、DOはウインクラー・アジ化ナトリウム変法で、アルカリ度はブロムクレゾールグリーン (BCG) を指示薬とした滴定法にて分析した。陽イオン、陰イオン (HCO_3^- を除く) はイオンクロマトグラフ (株横河アナリティカル: IC7000D) で分析した。

ICは、有機炭素分析計 (島津製作所: TOC-5000) を用いて分析した。 HCO_3^- は、アルカリ度から算出した⁵⁾。

調査結果及び考察

1 他河川との比較

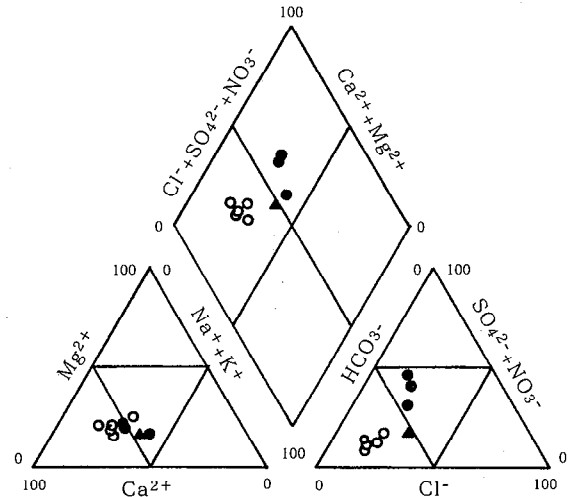
各地点における調査結果の平均値を表1に示す。

比較的 pH が高かった ST-2, ST-3, ST-5, ST-6 の地点では、他の地点に比べアルカリ度や HCO_3^- , Ca^{2+} の濃度が高い値を示した。湯浦川の ST-3 と同じような下流域にある佐敷川の ST-6 では、pH はあまり高くないにもかかわらずアルカリ度、 HCO_3^- は湯浦川と同じ値であった。この理由として ST-6 では Na^+ , SO_4^{2-} が他に比して高く比較的河口に近いことから海水の影響を受けているためと考えられる。陽イオンに

ついては、ST-2 ~ ST-5 では、 Ca^{2+} 濃度が高く、また、陰イオンは ST-1 ~ ST-5 では、 HCO_3^- 濃度が高いのに対し、ST-6 ~ ST-9 では SO_4^{2-} や NO_3^- の濃度が高くなっていた。

水俣川では上流から下流までほぼ同じ水質であった。

次に、各河川間の水質組成をパターン化するために、トリリニアードイアグラムを作成した。その結果を図2に示す。



○: 湯浦川, ●: 水俣川, ▲: 佐敷川

図2 各河川での水質組成

図2から湯浦川の水質はアルカリ土類炭酸型に、水俣川の水質はアルカリ土類非炭酸型に分類された。一方、佐敷川の ST-6 はその中間型として特徴づけられた。

これらのことから、湯浦川は緩衝性に富んだ、アルカリ性になりやすい水質であると推察された。

表1 調査結果一覧

地点名	河川名	n	pH	DO	アルカリ度	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
ST-1	湯浦川	11	7.74	9.5	28.55	4.49	1.52	6.98	2.33	<0.01	20.02	3.46	2.32	<0.01	0.93	0.01
ST-2	湯浦川	11	8.54	10.4	54.92	6.68	1.77	14.73	3.29	0.01	30.73	4.46	3.57	<0.01	1.13	0.01
ST-3	湯浦川	11	8.84	11.3	60.17	7.75	2.77	16.89	3.63	0.01	31.90	6.06	5.83	<0.01	1.09	<0.01
ST-4	米田川	11	7.90	9.9	36.88	4.46	1.06	9.76	2.42	<0.01	22.19	3.44	2.08	<0.01	0.80	<0.01
ST-5	米田川	11	8.70	10.5	61.32	5.84	1.06	17.80	3.78	<0.01	32.76	4.32	4.49	<0.01	0.79	0.01
ST-6	佐敷川	8	8.02	10.2	59.53	17.58	1.82	19.15	4.46	<0.01	35.16	12.21	9.08	0.02	1.11	0.02
ST-7	水俣川	8	7.97	10.0	27.27	7.91	1.07	7.77	1.88	<0.01	16.13	4.98	7.21	0.07	2.09	<0.01
ST-8	水俣川	8	7.89	9.9	26.90	5.49	1.33	9.80	2.57	<0.01	15.77	3.92	13.99	<0.01	1.49	<0.01
ST-9	湯出川	3	7.71	10.0	29.02	5.66	1.33	9.92	2.61	<0.01	16.94	5.04	12.31	0.08	2.07	<0.01

注: ① n は測定回数

② 単位は pH 以外は mg/l である。

③ アルカリ度は炭酸カルシウム換算量

2 昼夜の変化

高 pH の原因の一つとして考えられる付着藻類による光合成の影響をみるために、調査期間中3回昼夜の調査を行い、pH と主要イオン成分との関係について検討した。得られた結果のうち湯浦川本流について、pH と DO の関係を図3に示す。

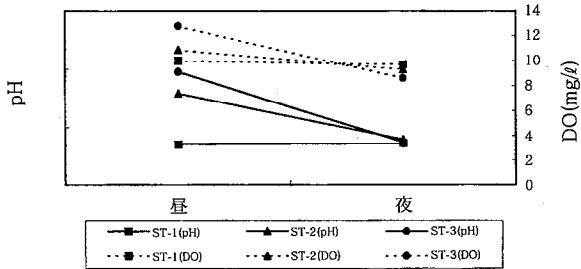
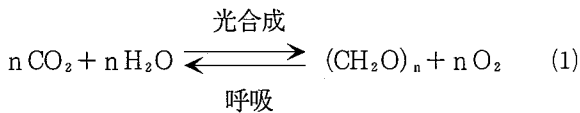


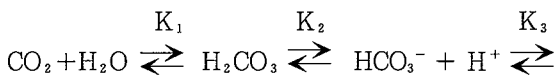
図3 pH, DO の変化

図3のように、夜間になると藻類における光合成活動が無くなるので、各地点とも DO が減少している。この DO の減少の大きさに応じて pH の低下がみられ、DO の減少が一番大きい ST-3 でもっとも大きな pH の低下があった。この、藻類の活動による pH の変化は、水中における炭酸平衡と深い関わりを持っている⁶⁾。

藻類の活動は、基本的には次の(1)式で一般に表すことができる⁷⁾。



一方、水中の炭酸平衡は次のように表される⁶⁾。



ここで、 $pK_1 = 2.58$
 $pK_2 = 3.77$
 $pK_3 = 10.33$

(2)式における各成分は、水温や他の共存する電解質の種類や濃度によって定まる、ある一定の比で水中に共存している。

上記の式から、光合成においては CO_2 が利用されるが、水中においてはその利用速度に比べて大気からの供給速度が非常に遅いので (約1/100~1/1000)、(2)

式は左に偏った平衡になり pH が上昇することになる。湯浦川はすでに述べたとおり、アルカリ土類炭酸型に分類される水質の特徴を持っており、藻類にとって繁殖しやすい環境となっているといえよう。

一方、夜間に光合成が終わり呼吸が優位になると(1)式に従い水中の CO_2 が上昇し(2)式の反応は右に偏った平衡になり pH が低下してくる。

夜間における pH の低下が藻類の呼吸によるものであることを確認するために、DO と HCO_3^- 濃度との関係について検討を行った。その結果を図4に示す。

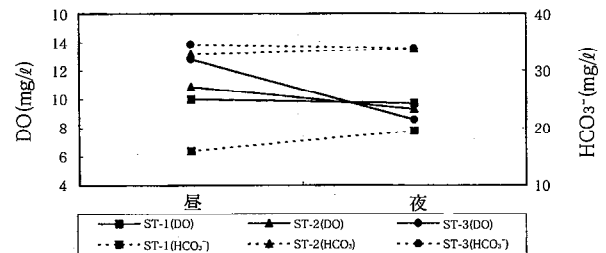


図4 DO, HCO₃⁻ の変化

調査結果では、pH の低下が小さい ST-1 で HCO_3^- 濃度の増加が大きく、pH の低下が著しい ST-3 では HCO_3^- 濃度に殆ど昼間と夜間の差は見られなかった。

次に、EC と IC の測定結果を図5に示す。

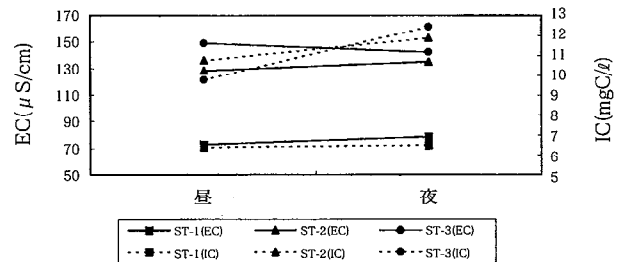


図5 EC, IC の変化

EC 測定の結果でも、ST-1, ST-2 が夜間に微増しているのに対して、ST-3 では逆にやや減少していた。

しかし、水中の無機炭素の量を直接測定できる IC の測定では、同じ図5に示すように、河川の流下に伴って昼間の IC 値よりも夜間の IC 値が増加するという結果であった。夜間における IC 値の増加傾向は、pH や DO の減少傾向と一致したもので、藻類の呼吸による水中の無機炭素の増加が推察される。

このように各地点とも、藻類の呼吸に起因する水中の CO_2 濃度の増加を水質によく表した結果になった。夜間の ST-3 では、何らかの要因で(2)に示す炭酸の平衡が右に偏りすぎていて、増加した CO_2 の量に見

合う分が CO_3^{2-} の形にまでなっているのではないかと
思われる。もしそうであるとするならば、夜間、藻類
の呼吸によって生じた CO_2 が速やかにイオンとなり、
結果として速やかに pH の低下を生じることになる。
また、逆に、昼間は光合成に必要な炭素を速やかに藻
類に供給できることになり、藻類が繁茂する理由にも
つながるものであり、今後詳しく検討する必要がある
と思われる。

ま と め

今回の調査によって、湯浦川の水質が二酸化炭素の
影響を受けやすいアルカリ土類炭酸型の水質に分類さ
れることがわかった。このことは、藻類が光合成する
際に、炭素源の入手を容易にしていると思われ、藻類
が繁茂する一因と推察された。湯浦川の場合水深が比
較的浅く、流れが緩やかなために礫付着藻類の活動が
活発になるという条件と、二酸化炭素の影響を受けや
すい水質という条件が重なり合って pH の上昇という
現象が現れたものと考えられる。今後さらに調査を進
め、本河川の特徴を明らかにしていくとともに、ST-3
(広瀬橋)における二酸化炭素の挙動について明らか
にしていく予定である。

文 献

- 1) 丹保憲仁, 芳賀 卓, 庵谷 昇: 水道協会雑誌, **53**, 20 (1984).
- 2) 小田泰史, 那須義則, 久保 清: 熊本県保健環境
科学研究所報, **25**, 29 (1995).
- 3) 小田泰史, 久保 清, 策 俊郎, 北岡宏道, 上本
清次: 熊本県保健環境科学研究所報, **26**, 41
(1996).
- 4) 熊本県環境基本計画環境特性図(地図集): 八代・
芦北(南部), p.10 (平成7年3月).
- 5) 半谷高久, 小倉紀雄: “水質調査法”, p.268
(1985), (丸善株).
- 6) 合田 健 編著: “水環境指標”, p.111 (1979),
(思考社).
- 7) 安部喜也, 半谷高久訳: “一般水質化学 上巻”,
p.127 (1975), (共立出版株).

4) マガキを用いた海域重金属モニタリングの検討

村岡 俊彦 策 俊郎 久保 清

要 旨

マガキによる海水中の重金属モニタリングを目的として、八代海沿岸域を対象にマガキ中の重金属濃度 (Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Cu) と諸因子 (海水重金属濃度, 季節, 殻長, 個体重量) との関連について調査研究を行った。その結果, Pb, Ni, Co に関しては海水中の濃度と良い相関を示したのに対して Cd, Cu に関しては個体重量の変動パターンに類似する傾向が見られた。また, Mn, Zn, Cu については殻長への依存性が見られた。季節変動パターンの解析から生殖の影響がうかがわれた。

キーワード: マガキ, 重金属モニタリング, 八代海沿岸域, 棲息環境, 季節変動

はじめに

海水中の重金属濃度レベルの地域的・経年的な変動をモニタリングすることは海域に対する人為的活動の影響を把握する点で行政上重要である。しかし、環境監視業務の一環として現在行っている海水中の重金属濃度測定では、海水中の重金属濃度が非常に低いため、多くの元素において分析結果は検出限界付近かそれ以下であり、特に有害金属である Pb, Cd に関しては常に検出限界以下となっている。このため、現状では海域の重金属モニタリングは困難である。

このような場合、生物による重金属濃縮を利用したモニタリングが有効な手段としてよく用いられる。特に熊本県の沿岸海域にはマガキ (*Crassostrea gigas*) が広く繁殖しており海域重金属モニタリングの有効な指標生物となることが期待される。

マガキ等2枚貝による重金属モニタリングに関する報告はこれまでも多数なされてきた¹⁻⁵⁾。これら2枚貝の重金属濃度は海水中の重金属濃度以外の様々な因子により影響を受けるため³⁻⁷⁾、これら諸因子について把握しておくことが非常に重要である。しかし、この諸因子の影響を野外調査において検討することは多くの場合、難しい^{3, 5)}。なぜなら、諸因子検討のためには調査海域における海水中の重金属濃度の変動を把握しておく必要があるがこれが困難なためである。

八代海に注ぐ水無川はその流量のかなりを工場排水が占める特殊な河川である。そのため、表1に示すとおり重金属濃度は他の河川に比べ幾分高く、水無川河口を中心として沿岸海域を見た場合海水中の重金属の幾つかは水無川河口を最大濃度として減少していくものと考えられる。そこでこの沿岸海域に棲息するマガキ中重金属濃度を分析しその変動パターンを調査することにより海水中重金属濃度そして他の因子との関連に関して何らかの知見が得られるものと期待される。

本年度はこの沿岸域に棲息するマガキ中の重金属濃度 (Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Cu) を調査し、諸因子として海水の形態別重金属濃度、個体重量、殻長 (カキ殻の縦方向の長さ)、季節変動について検討を行った。

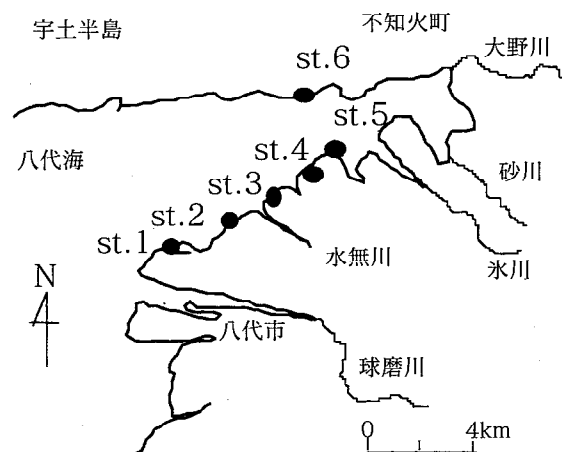


図1 調査地点略図

調査方法

調査は水無川河口を中心とした八代海沿岸海域6地点について1997年6, 8, 11月及び1998年1月の干潮時に行った。調査地点を図1に示す。サンプリングは干潟から1 mの高さの範囲内に付着しているマガキで殻長が3-5 cmの範囲にある約60個体を選んで行った。ただし、11月は殻長の影響を確認するために殻長3 ± 1 cm, 5 ± 1 cmの範囲に分けてサンプリングした。マガキは現地にて殻より軟体部を取り出した後ポリプロピレン製の容器に採取した。サンプリング終了後、低温のクーラーボックスに保存して実験室に持ち帰った。その日の内に軟体部を水道水一蒸留水にて洗浄し、重量既知のバイレックスガラス製200mlビーカーに移し

表1 水無川 (st.3 流入小河川) 及びその他八代海
流入河川の重金属濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)

元素	水無川 ^{a)}	その他河川 ^{b)}
Pb	2.6 \pm 1.3	1.0 \pm 0.8
Cd	0.11 \pm 0.07	0.08 \pm 0.06
Zn	75 \pm 45	12 \pm 8
Ni	62.0 \pm 19.7	3.1 \pm 2.7
Cu	3.3 \pm 1.8	4.4 \pm 4.4
Mn	138.5	50.6 \pm 84.3
Fe	398	441 \pm 717

a) n=3, ただし, Fe n=2, Mn n=1

b) 球磨川, 氷川, 砂川, 大野川の重金属濃度の平均値

入れた。ビーカー1つに約30個体とした。次に105℃の恒温槽にて, 48hr 以上乾燥した後, デシケーター中で約2hr 放冷後乾燥重量を測定した。

前処理は食品衛生検査指針の乾式灰化法に従った⁸⁾。灰化温度はPb, Cdの揮散を考慮して490℃とした。前処理後の試料は硝酸酸性にて100mlにメスアップした。

分析した項目はPb, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, Fe及びCuである。測定はICP/MSにより, 内標準としてY, Rh, Hoを用いて同時に行った。FeのみはICP発光により測定した。

また, 海水中の形態別重金属濃度及びクロロフィルa, 濁度, DO, pH, 塩分について測定を行った。DO, pH, 塩分については現地にて簡易測定器(HORIBA water quality checker U-10)により測定した。

サンプリングは各地点の海水を5, 8, 11, 12月の満潮時に採水した。採水した海水のうち1lはその日に0.45 μm のメンブランフィルターにてろ過を行い, ろ液と原水の両方について重金属分析を行った。分析方法はJIS K 0102の52.備考9.に従った⁹⁾。溶媒抽出には酢酸ブチルを使用した。測定はICP/MSにより行った。ろ過前の海水に関する重金属分析値を全量, ろ過後の海水に関する結果を溶存態 (<0.45 μm)とした。全量値から溶存態値を差し引いた値を懸濁態値とした。クロロフィルaの分析方法はアセトン抽出吸光度法により行った。濁度は積分球方式濁度計により測定した。

結果及び考察

1 海水中の重金属濃度との関係

各地点における海水中の重金属濃度を図2に示す。Pb, Cdは全地点で全量値が検出限界以下であったの

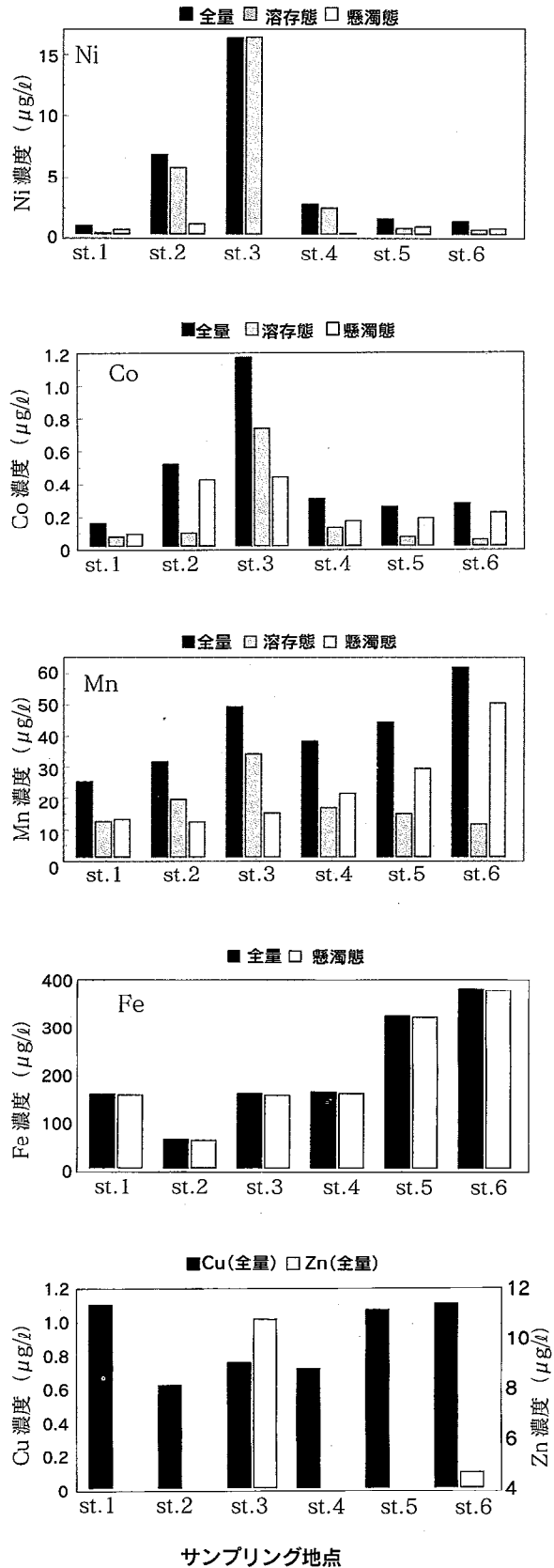


図2 各地点における海水中の重金属濃度

(平均値 n=3, 各元素の検出限界値: Pb<1.0, Cd<0.09, Zn<4, Ni<0.5, Co<0.05, Mn<0.4, Fe<6, Cu<0.6 (単位 $\mu\text{g}/\text{l}$))

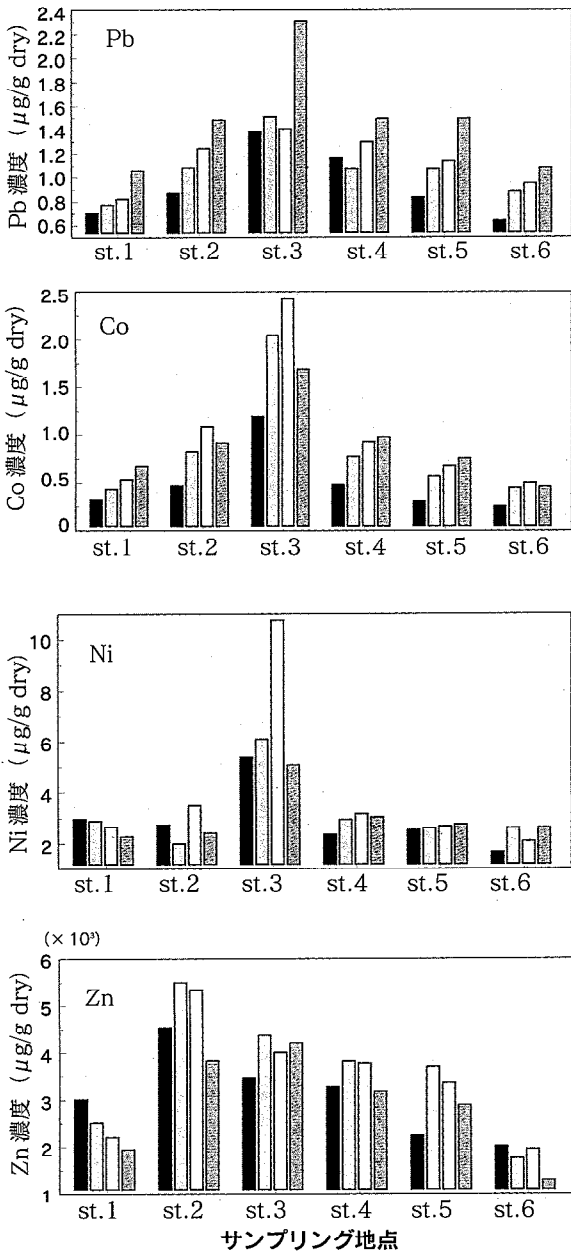


図3 各地点におけるマガキ中の重金属 (Pb, Co, Ni, Zn) 濃度及びその季節変動
 ■ 6月 □ 8月 □ 11月 ▨ 1月

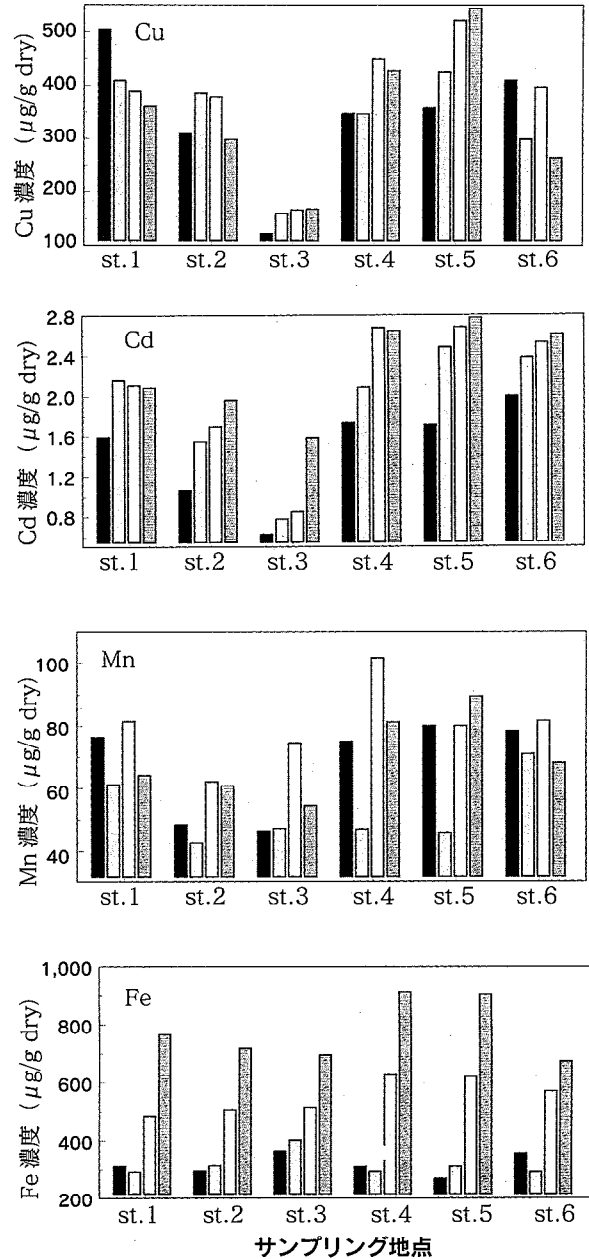


図4 各地点におけるマガキ中の重金属 (Cu, Cd, Mn, Fe) 濃度及びその季節変動
 ■ 6月 □ 8月 □ 11月 ▨ 1月

で図示していない。また Cu, Zn では溶存態・懸濁態が, Fe の場合溶存態が検出限界以下であったので, それぞれ全量及び全量・懸濁態のみ図示した。

各地点におけるマガキ (軟体部) 中の重金属濃度 (乾燥重量当たり) を図3, 4 に示す。

海水中の全量及び溶存態 Ni, Co 濃度とマガキ中の Ni, Co 濃度は共に st.3 (水無川河口) を最大ピークとする地点間変動を示した。両者の相関係数を求めたところ全量, 溶存態のいずれもマガキと強い相関が見

られた (有意水準 <0.05)。海水中の懸濁態 Co, Ni 重金属濃度とマガキの間には明確な相関は認められなかった。この原因の一つとしてはおそらく懸濁態のほとんどがマガキに取り込まれにくい¹⁰⁾ 無機の懸濁態であることが考えられる。以上のことから Ni, Co に関して, マガキ中濃度は海水中濃度と相関しており, 形態的には主に溶存態濃度に影響されていることが分かる。

図3よりマガキ中の Pb 濃度も st.3 をピークとした

変動をしていることから、Co, Ni と同様に海水中の濃度変動に対応していると考えられる。このことは st.3 に流入する水無川の Pb 濃度が $2.6 \mu\text{g/l}$ 前後と高いことから支持される (表 1)。

Zn, Cu, Mn, Fe では海水とマガキとの間に相関は認められなかった。しかし、Cu に関して注目すべき点が見られた (図 4)。すなわち、マガキ中 Cu 濃度の地点間変動は st.3 を最低とする明確な谷状の変動パターンとなっており、Pb, Co, Ni と全く反対のパターンを示した。同様の変動パターンが Cd についても認められた。表 1 に示した様に st.3 に流入する水無川の Cu, Cd 濃度が $3.3, 0.11 \mu\text{g/l}$ 前後と調査海域濃度より高いことから、Cu, Cd に関しては、海水中濃度と対応しておらず、st.3 を中心として変動する別の棲息環境因子の影響を強く受けた変動パターンを示していると考えられる。

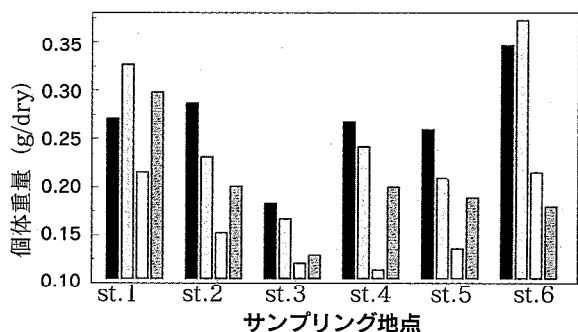


図5 各地点におけるマガキの個体重量

■ 6月 □ 8月 ▨ 11月 ▩ 1月

2 個体重量との関係

各地点におけるマガキの個体重量を図5に示す。ここで、個体重量とは1個体当たりの平均乾燥重量である。

図5からマガキの個体重量は st.3 を最低とする谷状の地点間変動パターンを示す傾向にあることが分かる。

これはマガキ中 Cd, Cu 濃度と同様の地点間変動パターンである (図 4)。ほぼ一定範囲の殻長でサンプリングしていることから、地点間における個体重量の減少はマガキ軟体部の生育不足を意味している。先に述べたように、マガキ中 Cd, Cu 濃度の地点間変動パターンは棲息環境の地点間変動の影響を強く受けている可能性が高い。今回の結果から、この棲息環境の変動はマガキの生育に悪影響を及ぼすことで個体重量の変動も同時に引き起こしているものと考えられる。このことから、棲息環境の変動を知る上での一つのパラ

メーターとして個体重量をとらえる必要があると思われる。

すなわち、マガキ中の重金属濃度の変動パターンを解析する際に個体重量の変動を考慮することで棲息環境の影響を推測できる可能性がある。

この棲息環境の変動が具体的に何に起因するのかを知ることは重要である。これまでに棲息環境の影響に関しては、餌となる植物プランクトンの減少によりマガキの個体重量が減少し、マガキ中の Cu 濃度低下につながったとの報告がなされている¹⁰⁾。しかし、表2に示した各地点でのクロロフィル a の結果からは st.3 における顕著な減少は認められなかったことから、今回の場合餌以外の他の棲息環境因子の変動と考えられる。

表2の他の水質項目において DO が僅かながら st.3 を最低値とする変動を示した。この st.3 の DO 値は十分マガキの棲息範囲にあるが¹⁰⁾、これは満潮時のデータであるため、通日平均値の DO 値はより低くなる可能性がある。これらの点についてはさらに調査する必要がある。

ただし、原因となる棲息環境因子の特定が困難な場合においても、個体重量をモニターすることにより棲息環境の変動を推定できる可能性があることが分かったことは今後モニタリングを行う上で重要な知見である。

表2 各地点の水質 (n=3, chl.a n=2)

地点	chl.a* ($\mu\text{g/l}$)	濁度 (mg/l)	DO (mg/l)	塩分 (NaCl%)	pH
st.1	1.5	5.0 ± 1.6	6.0 ± 0.9	3.0 ± 0.3	8.2 ± 0.1
st.2	1.0	4.5 ± 1.0	5.7 ± 1.1	2.7 ± 0.2	8.2 ± 0.1
st.3	1.5	7.0 ± 1.8	5.0 ± 0.7	2.8 ± 0.4	8.1 ± 0.1
st.4	1.1	9.5 ± 3.6	5.3 ± 0.5	2.8 ± 0.2	8.1 ± 0.1
st.5	2.3	11.8 ± 2.8	5.4 ± 0.6	2.8 ± 0.2	8.0 ± 0.1
st.6	4.9	14.0 ± 7.0	6.1 ± 0.7	2.8 ± 0.2	8.0 ± 0.1

* chl.a はクロロフィル a を意味する

Zn の場合、マガキでは1月を除いて st.2 で最大となる地点間変動パターンを示したのに対し、海水では st.3 が他地点と比較して非常に高い値を示していた (図 2, 3)。Zn は低分子量タンパク質チオネインとメタロチオネインを形成するなど、Cd, Cu と代謝経路が類似していることが知られている^{12,13)}。このことから、st.3 におけるマガキ中の Cu, Cd 濃度の低下を引き起こしたと考えられる棲息環境の変動が同様の代謝経路を経る Zn についても影響している可能性がある。すなわち、本来ならば海水中 Zn 濃度に対応して、

st.3 のマガキ中 Zn 濃度もかなり高い値を示すはずである。一方、棲息環境の影響は、マガキ中 Cu, Cd 濃度の変動パターンから推測すると st.3 で濃縮率が極端に低下する傾向にある。この両方の影響を受けてマガキ中 Zn 濃度は st.3 ではなく st.2 をピークとする地点間変動を示すようになったものと推測できる。この点については今後マガキの部位別濃度調査を含めた詳細な検討が必要である。

3 殻長との関係

マガキの殻長と重金属濃度の関係を調べるため、11月調査時に殻長 3 ± 1 cm と 5 ± 1 cm に分けてサンプリングした。殻長 5 cm のマガキ重金属濃度を 3 cm の濃度にて除し、各地点についてのこの値を平均した結果を表 3 に濃度比として示す。

表 3 マガキ中重金属濃度の殻長に対する依存性 (n = 6)

元素	濃度比	相関係数*
Pb	0.93 ± 0.06	0.948
Cd	1.07 ± 0.11	0.975
Zn	1.50 ± 0.29	0.866
Ni	0.99 ± 0.25	0.980
Cu	1.50 ± 0.28	0.887
Mn	1.47 ± 0.29	0.605
Fe	0.95 ± 0.17	0.323
Co	1.11 ± 0.20	0.992

*殻長 3 cm, 5 cm での地点間における濃度変動の相関係数 ($r = 0.811$ ($P < 0.05$), $r = 0.729$ ($P < 0.1$))

Zn, Cu, Mn に明確な殻長に対する依存性が認められた (>95%信頼区間)。図 6 にマガキ中の Zn, Cu, Mn, Co 濃度の殻長に対する依存性を例として示す。殻長はマガキの年齢にある程度対応することから¹⁰⁾ Zn, Cu, Mn に関しては蓄積量の経年変化が大きいものと考えられる。

しかしながら、Mn 以外は地点間の変動パターンはどちらの殻長でもほぼ同じ変動パターンを示していることが分かる (図 6)。それぞれの殻長での地点間変動の相関係数を表 3 に示す。Mn, Fe 以外の元素に関しては、互いに有意水準 < 0.05 の高い相関を示し、殻長に依らずほぼ同じ地点間変動パターンが認められた。このことから一定範囲の殻長をサンプリングすることで殻長による影響を除くことができることが分る。

Fe, Mn では変動パターンは殻長によって異なり、特に Fe ではその傾向が大きかった。

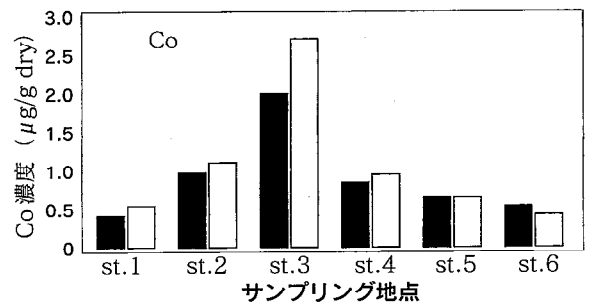
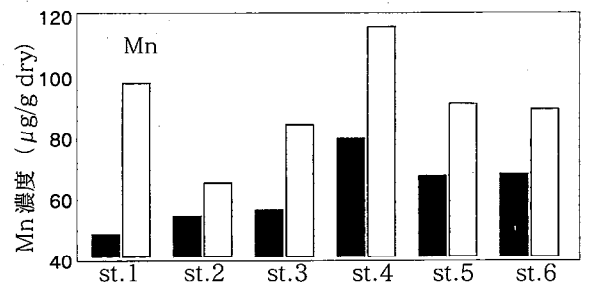
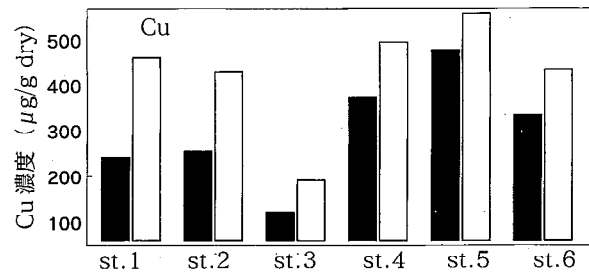
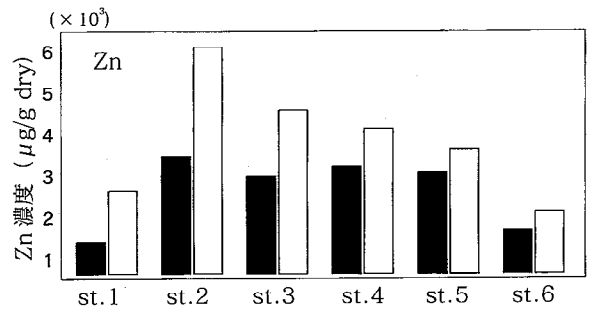


図 6 マガキ中の重金属 (Cu, Zn, Mn, Co) 濃度の殻長に対する依存性

殻長: ■ 3 cm □ 5 cm

4 季節変動

図 3, 4 を見ると、Pb 等のいくつかの元素で 6 月を最低濃度とする季節変動が認められる。そこで、6 月のマガキ中重金属濃度に対する 8, 11, 1 月の重金属濃度の比を表 4 にまとめた。この場合、各地点における濃度比の平均値を示している。表 4 より特に Pb, Cd, Co に関して、6 月に対する他月のマガキ中濃度

表4 6月に対する他月マガキ中の重金属濃度比
(n = 6)

元素	8月	11月	1月
Pb	1.18±0.17	1.27±0.19	1.62±0.19
Cd	1.32±0.12	1.45±0.15	1.70±0.47
Co	1.71±0.20	2.07±0.24	2.02±0.39
Ni	1.12±0.29	1.31±0.39	1.09±0.31
Zn	1.17±0.30	1.12±0.26	0.93±0.28
Cu	1.05±0.24	1.18±0.26	1.08±0.36
Mn	0.80±0.17	1.23±0.24	1.06±0.17
Fe	1.00±0.12	1.78±0.34	2.52±0.58

が明らかに高い結果となっていた (>95%の信頼区間, 8月Pbのみ>90%)。Mnについては8月に最低値を示しており (>95%の信頼区間), 他の元素と異なる挙動を示した。

マガキの個体重量は生殖前に卵・精子を抱えるため増加していき, 生殖後は放卵放精により減少していく^{10,14}。このためにマガキ中重金属の絶対量は一定であっても乾燥重量当たりの濃度に換算することにより生殖直前の濃度が他の時期と比較して低くなることが報告されている¹⁰。マガキの生殖時期は夏前後とされていることから¹⁰, Pb, Cd, Coの季節変動は調査海域沿岸のマガキの生殖が6-8月にかけて起こったことによる影響の可能性が考えられる。また, 個体重量はサンプリング誤差の影響が大きいと明確に判断出来ないが, 図5に示すように個体重量はst.2-5において6月が最大となっている。この季節変動は先に述べた生育不足に起因するものと異なり, 生殖に伴う精子・卵等の蛋白質の増減によるものと思われる。このことから6-8月にかけて生殖が起こっている可能性が示唆される。

Mnの場合8月にマガキ中濃度が最低値を示したが, 8月はおそらく生殖直後と思われることから, 生殖の際にMnが特異的な役割を果たしている可能性がある¹⁵。

Feに関しては6-8月に濃度変動が認められず, 8-11-1月にかけて急激に濃度が増加している(図4)。放卵放精後のこの期間はマガキが軟体部にグリコーゲンを貯えていく時期であることから¹⁰, Feの季節変動はこのグリコーゲン貯蔵と関連しているものと考えられる。

これまで述べてきたようにマガキ中重金属濃度は明らかに季節変動をしていた。しかしながら, 地点間における濃度変動パターンは, Fe, Mnを除くと季節に依らずほぼ同じ変動パターンが見られた(図3, 4)。

実際に, 各月ごとの地点間濃度変動の相関係数を求めたところ, Fe, Mn以外の元素に関しては高い相関を示し(有意水準<0.05 (一部<0.1)), 季節に依らずほぼ一定の地点間変動パターンを示すことが分かった。ただし, Cuにおける6月と11, 1月の相関係数 γ は0.692, 0.494と高い相関が見られなかった(n=6, $\gamma > 0.729$ で有意水準<0.1)。

Fe, Mnでは地点間変動パターンは季節ごとに変化しており, 特にFeではその傾向が大きかった。先に述べたようにFe, Mnでは殻長によっても変動パターンが異なっていた。これらの原因として, 地点間におけるマガキ中Fe, Mn濃度の最大値に対する最小値の比がFeで平均1.3, Mnで1.7程度と地点間変動が比較的小さいことが挙げられる。これは海水中でマガキに取り込まれる形態のFe, Mn濃度の地点間変動が小さいことによる可能性もあるが, 必須元素であるFe, Mnのマガキ生体内での調節に影響されていることも考えられる。

ま と め

水無川河口を中心とした八代海沿岸域に棲息するマガキ中の重金属濃度(Pb, Cd, Zn, Ni, Cu, Mn, Co, Fe)を調査し, 諸因子(海水中重金属濃度, 個体重量, 殻長, 季節変動)との関連について検討した。その結果, マガキ中のPb, Ni, Co濃度は海水中濃度と相関が見られ, 対照的にCd, Cu濃度はそれ以外の棲息環境因子による影響を強く受けていた。この棲息環境を表すパラメーターとして個体重量をモニターすることでマガキ中重金属濃度への棲息環境の影響を評価できる可能性があることが分かった。

マガキ中Zn, Cu, Mn濃度は明確な殻長への依存性が認められ, 蓄積量の経年変化が大きいものと考えられる。また季節変動の解析よりPb, Cd, Co, Mnに関しては, マガキの生殖に影響されている可能性があった。

ただし, Mn, Fe以外のマガキ中重金属濃度の地点間変動は季節・殻長に依存せずほぼ同じ変動パターンを示した。このことから, 一定範囲の殻長のマガキをサンプリングし, サンプリング時期は夏前後の生殖時期をさけた一定期間とすることでモニタリングが十分可能になるものと考えられる。

文 献

- 1) Cynthia L. Hunter, John W. Newman : *Marine Pollution Bulletin.*, **30**, 646 (1995).
- 2) Chan-Won Lee, Young-Tack Kwon : *Wai.Sci.*

- Tech.*, **30**, 173 (1994).
- 3) Hashim A. Al-Sayed, Adel M. Mahasneh : *Marine Pollution Bulletin.*, **28**, 370 (1994).
 - 4) Xoan Puente, Alejo Carballeira : *The Science of the Total Environment.*, **183**, 205 (1996).
 - 5) 森田昌敏 : 化学と生物, **33**, 825 (1995).
 - 6) Francesco Regoli, Enzo Orlando : *Marine Pollution Bulletin.*, **28**, 592 (1994).
 - 7) J. Pempkowiak, J. Kozuch and T. Southon : *Environment International.*, **20**, 391 (1994).
 - 8) 厚生省生活衛生局 : “食品衛生検査指針理化学編”, p.181 (1991), (日本食品衛生協会).
 - 9) 日本規格協会 : “改訂2版詳解工場排水試験方法”, p.326 (1995), (日本規格協会).
 - 10) 今井丈夫 : “浅海完全養殖”, p.96-140 (1969) (恒星社厚生閣版).
 - 11) Shun-ichi Kamimura : *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **46**, 83 (1980)
 - 12) 山根靖弘 : “環境汚染物質と毒性 無機物質編”, p.47 (1981), (南江堂).
 - 13) Kunio Ikuta : *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **34**, 112 (1968).
 - 14) 石川和芳 : 茨城県水試研報, **23**, 21 (1980).
 - 15) Kenji Okoshi, Tadashi Nomura : *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **54**, 1213 (1988).

5) 阿蘇火山灰土による有機化学物質の除去能

藤田 一城 廣畑 昌章 永村 哲也 松下 裕 松岡 良三

要 旨

阿蘇火山灰土にはリン酸およびアンモニウムイオンの高い吸着性が認められることはすでに明らかにしている。今回、阿蘇火山灰土の土壌本来の有機汚染物質の吸着性を明らかにするため環境基本法に基づく環境基準項目および要監視項目の農薬成分および揮発性有機化合物 (VOC) の吸着除去能に対するいくつかの実験を行った結果、有機汚染物質の水溶解性および分子内の親水性官能基の種類、数に影響する事が明らかになった。

キーワード：阿蘇火山灰土、農薬、揮発性有機化合物、水溶解性、親水性官能基

はじめに

前年度の報告¹⁾により、阿蘇火山灰土はリン酸およびアンモニウムイオン (一般的肥料成分) の高い吸着性が認められることをすでに明らかにしている。今回、阿蘇火山灰土の土壌本来の有機汚染物質の吸着性を明らかにするため環境基本法に基づく環境基準項目および要監視項目の農薬成分および揮発性有機化合物 (VOC) の吸着除去能に対するいくつかの実験を行ったので報告する。

実 験

1 試薬

アセトン, n-ヘキサン, ジクロロメタン, 酢酸エチルは和光純薬社製残留農薬測定用300を使用した。揮発性有機化合物の測定用メタノールは、和光純薬社製インフィニティピュアメタノールを使用した。揮発性有機化合物の火山灰土負荷及び溶出水溶液測定には、関東化学社製揮発性有機化合物混合標準液IIを使用した。農薬の火山灰土負荷及び溶出水溶液測定には、関東化学社製農薬混合標準液1 (GC対象13種)を使用した。農薬測定用の固相抽出剤は、ジーエルサイエンス社製GL-pak PLS-2を用いた。揮発性有機化合物の測定用の検量線及び希釈のための水は、住友精密工業社製VOC測定水を煮沸しケミカルクリーンルームで冷却して使用した。

2 機器

電気炉は、柴田科学社製セラミックマッフルCM-3000を使用した。農薬の定量には、MSD付きガスクロマトグラフのフィニガンマット社製マグナムを使用した。揮発性有機化合物の定量には、GC-MSの日本電子社製磁場型質量分析装置DX-303Sを使用した。

3 火山灰土カラムへの揮発性有機化合物及び農薬の負荷

阿蘇火山灰土および熱処理後の阿蘇火山灰土を充填したカラムを調製した¹⁾。カラムに充填した火山灰土の最上層部の10gと揮発性有機化合物及び農薬の混合溶液を混ぜ合わせ、そのままカラム最上層部に静置した。

4 通水実験

揮発性有機化合物および農薬の負荷後のリン酸アンモニウムの通水実験および物理化学的性状の測定は、前年報¹⁾に従って行った。

5 環境基本法に基づく環境基準項目および要監視項目の農薬成分の定量

著者らが検討した固相抽出ガスクロマトグラフ質量分析法に従って定量した²⁾。

6 環境基本法に基づく環境基準項目の揮発性有機化合物成分の定量

ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法に従って定量した³⁾。

結果および考察

1 加熱による表面特性および化学成分の変化

農薬などの除去能については、金属や無機イオン成分の場合と違い生物による分解の要素があり⁴⁾、土壌本来の吸着性を検討するため、熱処理をした土壌の有機汚染物質除去能を検討した。阿蘇火山灰土について、電気炉を使用して500°Cおよび1000°Cで24時間加熱し、自然冷却により処理した火山灰土についてその表面特性 (比表面積, 細孔容積, 平均細孔半径) さらに蛍光X線による酸化体の成分分析を測定し、その結果を表1および2に示す。比表面積は、熱処理によりその面積は減少し、細孔容積も減少している。比表面積では、500°Cで4分の1に、さらに1000°Cによる加熱で100分

の1に減少している。細孔容積は500°Cで5分の1、さらに1000°Cによる加熱で400分の1にまで減少している。細孔半径は、僅かではあるが大きくなっている。500°Cで1.2倍さらに1000°Cによる加熱で2倍にまで拡大している。また、蛍光X線による成分分析では非熱処理火山灰土のAl₂O₃、Na₂O、SO₃が14.55、3.11、2.01の状態から500°CでND、ND、3.33になりさらに1000°Cによる加熱で3成分ともNDに変化している。これは、500°Cおよび1000°Cの加熱ではそれぞれの元素の昇華温度には低いため、成分そのものの変化でなく、Al₂O₃、Na₂O、SO₃の蛍光X線が測定できない状態に火山灰土の表面特性が変化したと考えられる。

表1 阿蘇火山灰土の熱による表面特性の変化

	比表面積 m ² /g	細孔容積 ml/g	細孔半径 Å
非熱処理	11.898	0.046	79.34
500°C処理	2.80	0.0076	92.4
1000°C処理	0.17	0.0012	169

表2 阿蘇火山灰土の熱による蛍光X線の成分変化

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₃	K ₂ O	Mn ₂ O ₃	%
非熱処理	55.5	14.55	13.78	8.03	3.11	2.01	1.56	1.39	0.207	
500°C処理	54.07	ND	25.49	11.92	ND	3.33	2.42	2.15	0.425	
1000°C処理	54.55	ND	27.7	12.56	ND	ND	2.2	2.29	0.382	

ND：蛍光X線が検出できない

2 阿蘇火山灰土への農薬の負荷

阿蘇火山灰土に通水実験用カラム装置を用い、火山灰土表面に環境基準及びその要監視項目に指定されている農薬 (BPMC, DDVP, プロピザミド, MEP, IBP, イソプロチオラン, ベンチオカーブ, ダイアジノン, CNP, CAT, TPN, イソキサチオン, EPN) について10, 50, 500 μgを負荷して、水田での一般的リン酸アンモニウムの濃度⁵⁾と考えられる2 μg/mlで流下するときの火山灰土への吸着性を(負荷後のリーチング試験)調べた。その結果を図1, 2及び3に示す。また、今回使用した農薬の水への溶解性⁶⁾および脂溶性指標のLogPo/w⁷⁾を表3に示す。

図1に示すように10 μgを負荷しても実験カラムの下の端よりBPMC, プロピザミド, DDVPの3種類は、カラムへの吸着はほとんど行われることなく溶出している。負荷した農薬の90%が溶出している。

特にBPMC, DDVPは、表3から水に対する溶解

性が高く、吸着はほとんど機能せず流下している。DDVPは芳香環を分子内に有しない直鎖のリン酸エステルであり、BPMCは分子内に芳香環を有してい

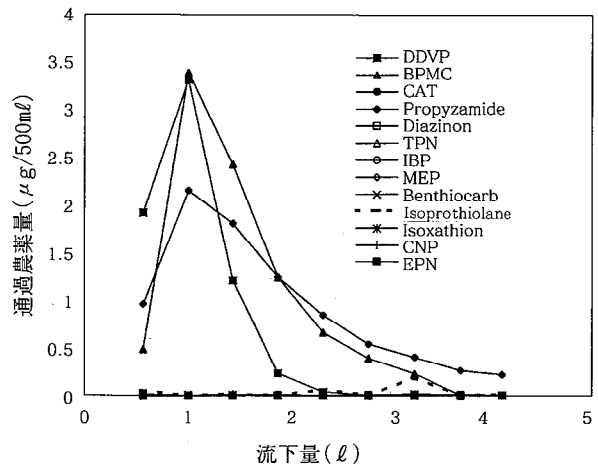


図1 阿蘇火山灰土への農薬負荷後(10 μg)のリン酸アンモニウム水溶液の流下量との通過農薬

るが、酸アミド結合さらにエステル結合の親水性の高い官能基を二つ有しており、そのため水溶性が上昇して吸着性が低下していると考えられる。プロピザミドについては、BPMC, DDVPに比較して低い水溶解性であり、MEPとほぼ同じ水溶解性およびLogPo/wを示しているにもかかわらず今回実験カラムへは吸着されず流下している。これは、プロピザミドの分子構造がBPMCと同じ酸アミド構造を持つために吸着性が低下している。その他の農薬については、10 μgの負荷では流下していない。

高い濃度の農薬を負荷するとき(50 μg, 500 μg)図2, 3に示すようにIBP, MEP, イソプロチオラン, ベンチオカーブが吸着後に負荷した農薬の一部が溶出して流下している。この4種の農薬は、水への溶解度が10ppm以上である。しかし、LogPo/wは、2.5から4.0の間であり疎水性も有するために、火山灰土に吸着される。MEP, イソプロチオラン, ベンチオ

カーブはLogPo/wの低い順番に、しかもこの順番で高濃度で一部が溶出し流下する(負荷した農薬量の40%が溶出している)。ただし、IBPはLogPo/wが3.0を超えているため、分子全体として疎水性を有しているが、親水性官能基リン酸チオエステルを分子内に有し、水への溶解性も1g/lと高いためにかかなりの溶出が見られる。しかしBPMC、プロピザミド、DDVPのように負荷した農薬の全ては溶出ししない。ただし、図2および3に示すように、明確な分析化学のクロマトグラムピークの様な形での溶出が見られる。

ダイアジノン、CNP、CAT、TPN、イソキサチオン、EPNについては、CNPが500μg負荷後の溶出において一部溶出が見られる、その他のダイアジノン、CAT、TPN、イソキサチオン、EPNは全く負荷後の溶出が見られない。表3からもダイアジノン以外は水

への溶解度は5mg/l以下で非常に水溶解性が低いために土壌への吸着反応が起きていると考えられる。ただし、ダイアジノンとCATは、CNP、TPN、イソキサチオン、EPNに比較して水溶解度は高い値を有しているが、分子内のピリミジン、およびトリアジン骨格による分子内のイオン性による吸着が大きく働いている可能性が高いために溶出が見られないと考えられる。

農薬の土壌への吸着性は、土壌に含まれる有機性物質の相互作用である⁸⁾と言われている。今回の非熱処理の火山灰土での有機性物質の量は極微量であるため測定は困難である。そのため、今回の実験では農薬の非加熱火山灰土への吸着に係る相互作用はここでは明確に言及できない。

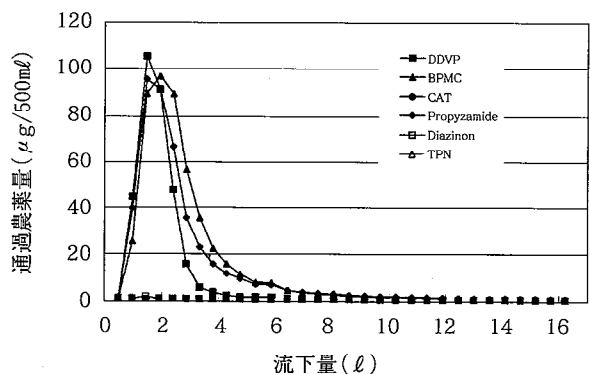
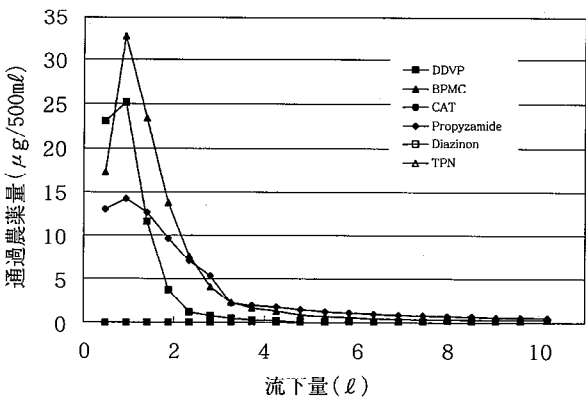
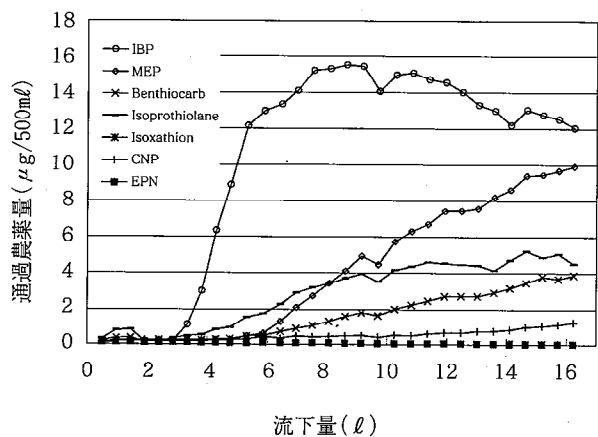
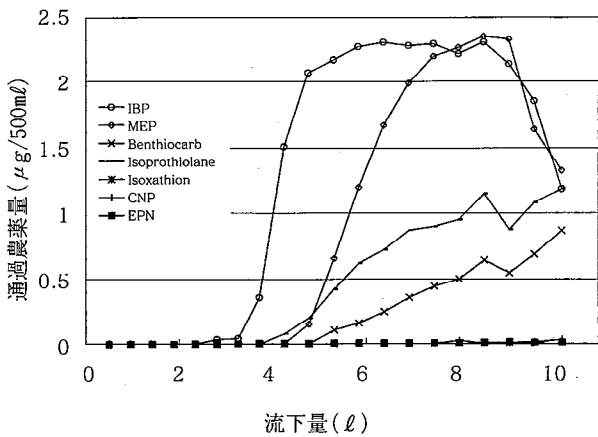


図2 阿蘇火山灰土への農薬負荷後(50μg)のリン酸アンモニウム水溶液の流下量と通過農薬量との関係

図3 阿蘇火山灰土への農薬負荷後(500μg)のリン酸アンモニウム水溶液の流下量と通過農薬量との関係

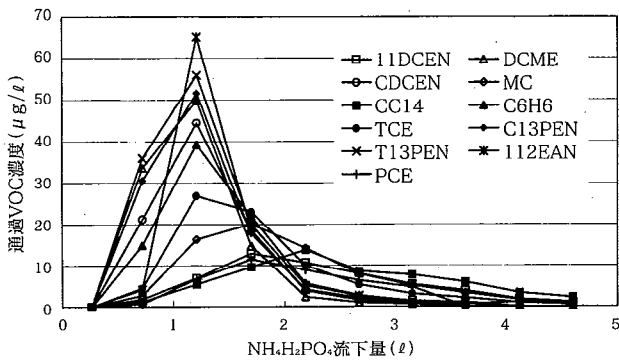


図4(a) 阿蘇火山灰土への VOC 負荷後のリン酸アンモニウム水溶液の流下量と通過 VOC 量との関係

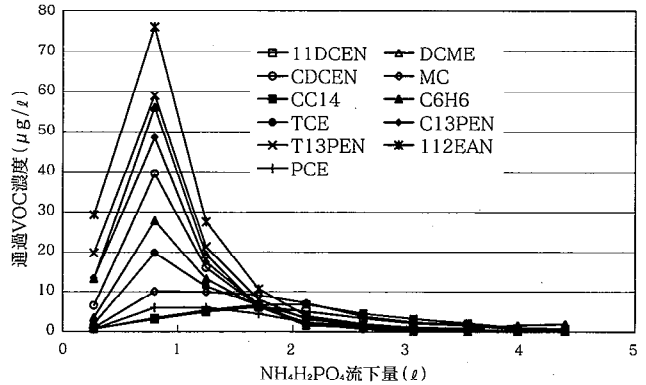


図4(b) 1000°C処理阿蘇火山灰土への VOC 負荷後のリン酸アンモニウム水溶液の流下量と通過 VOC 量との関係

表3 環境基準項目農薬の水溶性

農薬名	水溶解度(mg/l)	LogPo/w
IBP	1000	3.2
DDVP	1000	1.4
BPMC	610	2.2
イソプロチオラン	50	2.6
ダイアジノン	40	3.3
ベンチオカーブ	30	3.7
プロピザミド	15	2.5
MEP	14	2.7
CAT	5	1.6
イソキサチオン	1.9	3.3
TPN	0.6	2.8
CNP	0.25	4.8
EPN	不溶解	3.3

表4 揮発性有機化合物の水溶性

揮発性有機化合物名	略号	水溶解度(g/l)
トリクロロエチレン	TCE	1.07
テトラクロロエチレン	PCE	0.15
1,1,1-トリクロロエタン	MC	0.044
四塩化炭素	CCl4	0.8
ジクロロメタン	DCME	20
1,1,2-トリクロロエタン	112EAN	4.5
1,1-ジクロロエチレン	11DCEN	2.25
シス1,2-ジクロロエチレン	CDCEN	3.5
シス1,3-ジクロロプロペン	C13PEN	2.7
トランス1,3-ジクロロプロペン	T13PEN	2.8
ベンゼン	C6H6	1.8

3 阿蘇火山灰土への揮発性有機化合物の負荷

農薬成分は水溶解性が低く、火山灰土に対して負荷後に溶出が見られないものがある。そこで農薬より低分子であり水溶解性も高い揮発性有機化合物に対する吸着性を検討した。環境基準項目に指定されている表4に示す11項目の揮発性有機化合物(TCE, PCE, MC, CCl4, DCME, 112EAN, 11DOEN, CDCEN, C13PEN, T13PEN, C6H6(図4(a)及び(b)の略号))を100 μg 負荷し水田での一般的リン酸アンモニウムの濃度と考えられる2 μg/mlで流下するときの火山灰土への吸着性を調べた。結果を図4(a)に示す。なお、環境基準項目に指定されている揮発性有機化合物の水溶解性を表4に示す。

水溶解度が2.0g/lを超えるDCME, CDCEN, C6H6, C13PEN, T13PEN, 112EANを阿蘇火山灰土に負荷しても吸着されることなく分析化学のクロマト

グラムピークのように溶出をしている。ただし11DCENは僅かではあるが吸着される。また、水溶解度2.0g/lより以下のTCE, PCE, MC, CCl4は、一部が火山灰土に吸着され一部がカラムより溶出している。これら4物質は、分子内に3個以上のClを有しており炭素の原子の電子密度が高い状態にあるため、阿蘇火山灰土の土壤電子状態との相互作用が考えられる。土壤は、イオン吸着体と呼ばれるため電子密度の高くなる炭素-塩素結合部分を多く持つことにより吸着性が考えられる。

4 加熱処理火山灰土の環境基準農薬及び揮発性有機化合物の吸着

4-1 農薬の吸着

土壤に含まれると考えられる有機物の影響を除いて検討するため、火山灰土を500°Cおよび1000°Cで処

理したのち実験カラムに充填し、カラム充填土壌の表面に農薬 10 μg を負荷し水田での一般的リン酸アンモニウム濃度と考えられる 2 μg/ml で流下するときの火山灰への吸着性を調べた。結果を図 5, 6 に示す。

500°C と 1000°C の熱処理では火山灰土は蛍光 X 線による成分分析ではほぼ同一であるが、その比表面積が非加熱の火山灰土に比較し 1/4 から 1/100 に変化するとき農薬の吸着性は、図 6 に示すように大きく変化している。

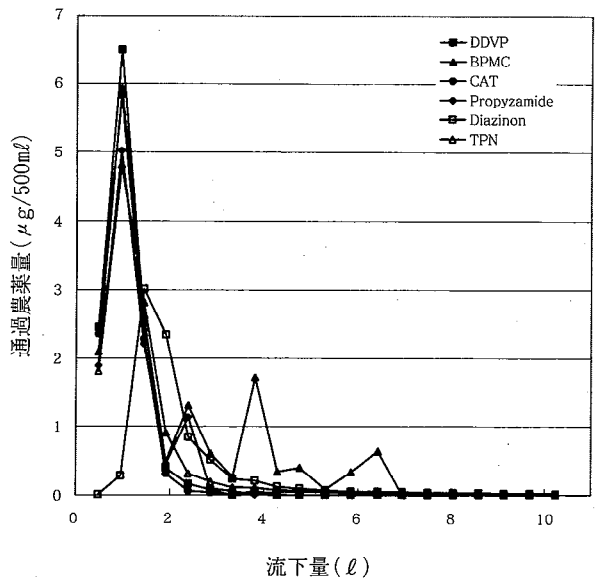
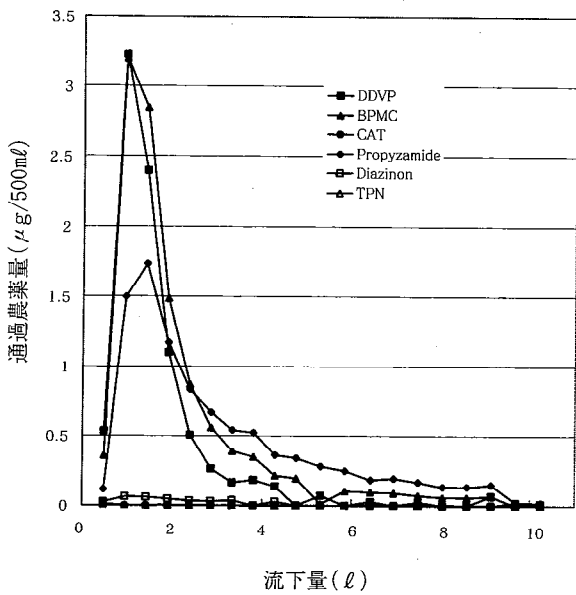
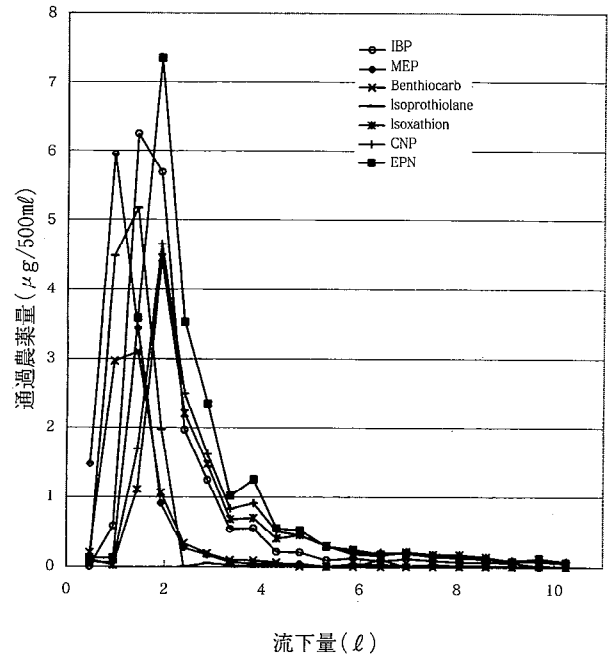
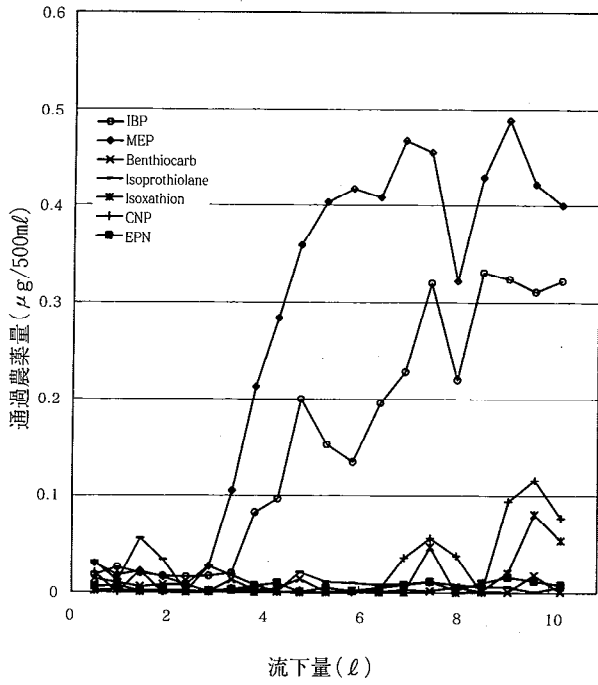


図5 500°C処理阿蘇火山灰土への農薬負荷後のリン酸アンモニウム水溶液の流下量と通過農薬量との関係

図6 1000°C処理阿蘇山火山灰土への農薬負荷後のリン酸アンモニウム水溶液の流下量と通過農薬量との関係

図1および図5では、全くカラムより溶出の見られないダイアジノン、CNP、CAT、TPN、イソキサチオン、EPN（火山灰土に完全に捕集されている）についても、1000°Cで処理した阿蘇火山灰土と相互作用を起こすことなく流出水溶液に流れ出ている。

ただし、ダイアジノンは、分子内にピリミジン骨格を有するために他の農薬に比較して表面積をほとんど有していない状態（含有有機物も皆無と考えられる）の1000°C処理火山灰土でも相互作用を有している。ダイアジノンはCNP、CAT、TPN、イソキサチオン、EPNに比べ高い水溶解性を有しているにもかかわらず非熱処理の火山灰土に対し負荷後の溶出がCNP、CAT、TPN、イソキサチオン、EPNと同様全く見られないことを裏付けるものである（図1）。ダイアジノンは、土壤そのものへの高い吸着性があることを示していると考えられる。

4-2 揮発性有機化合物の吸着

農薬の阿蘇火山灰土への吸着性は、500°Cでの処理においては大きい変化が見られず、さらに未処理の火山灰土への揮発性有機化合物がほとんど吸着されない。そこで揮発性有機化合物の吸着性実験では1000°Cで処理した阿蘇火山灰土についてのみ揮発性有機化合物の負荷後溶出挙動を検討した。

1000°Cで処理した阿蘇火山灰土を実験カラムに充填し、カラム充填土壤の表面に揮発性有機化合物100 μgを負荷し水田での一般的リン酸アンモニウムの濃度と考えられる2 μg/mlで流下するときの火山灰への吸着性を調べた。結果を図4(b)に示す。

ジクロロメタン、シス1,2-ジクロロエチレン、シス1,3-ジクロロプロペン、トランス1,3-ジクロロプロペンの吸着性はほとんど変化が見られない。1,1,2-トリクロロエタンは、土壤の表面積が大きく低下するとき吸着相互作用が低下することにより溶出濃度が増加している。一方、ベンゼンは1000°C処理により吸着性が上昇し溶出濃度が約3分の2に低下している。トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、1,1-ジクロロエチレンは、1000°C処理により僅かではあるが吸着後の溶

出量が減少している、ただし、最大溶出濃度の時間は熱未処理火山灰土の結果と比較するとき今回の11物質で短くなっている。土壤の物理化学的表面特性が変化するとき（1000°C処理）、農薬と比較して分子量が小さく、しかも水溶解性の高い揮発性有機化合物は、阿蘇火山灰土への吸着相互作用が弱く、そのため土壤に負荷されるとき容易に通水により溶出（負荷溶出：リーチング）が起きることが確認できるものである。

ま と め

阿蘇火山灰土を500°Cおよび1000°Cで熱処理するとき表面の特性が大きく変化し一定面積にわずかな大きな穴があいている状態になり吸着に係わる比表面積が低下する状態に変化する。有機化学物質である農薬および揮発性有機化合物の火山灰土に対する吸着性（除去能）は有機化学物質の水溶性および分子内の親水性官能基の種類と数に大きく影響されることが示された。

文 献

- 1) 藤田一城, 廣畑昌章, 松崎達哉, 松下裕, 松岡良三: 熊本県保健環境科学研究所報, **26**, 52 (1996).
- 2) 藤田一城, 廣畑昌章, 松崎達哉, 小笹康人, 松岡良三: 熊本県保健環境科学研究所報, **24**, 30 (1994).
- 3) 環境化学研究会編: “新しい排水基準とその分析法”, p.441-445 (1994).
- 4) 日本化学会編: “土の化学” 学会出版センター p.168-173 (1993).
- 5) 久保清 福留清秀 北岡宏道: 熊本県保健環境科学研究所報, **25**, 21 (1995).
- 6) 日本植物防疫協会編: “農薬ハンドブック”, 日本植物防疫協会 (1994).
- 7) Iijima Kazuaki, Saka Machiko, Odanaka Yoshitugu and Matano Osami: *J. Pesticide Science* **22**, 17 (1997).
- 8) 中野政詩: “土の物質移動学”, 東京大学出版会, p.131-146 (1991).

6) 硝酸性窒素による地下水汚染機構解明調査 (第3報)

廣畑 昌章 小笹 康人* 松岡 良三

要 旨

施設園芸の盛んなU町の地下水の涵養域と考えられる地域で地下水質調査を行い、また土地利用別に土壤溶出液中の三態窒素濃度及び窒素同位体比の調査を行った。その結果、ハウス及び露地畑土壤中に、より高濃度の硝酸性窒素が含まれ、深層まで硝酸性窒素が達しているのが確認できた。

キーワード：地下水質、硝酸性窒素、地下水汚染、窒素同位体比、土壤調査

はじめに

近年、全国的に地下水の硝酸性窒素（以下、 NO_3^- -Nと略）汚染が問題となる中で、本県においても、地下水汚染が確認された¹⁾。このため、平成6年度に NO_3^- -N汚染の実態を把握することを目的とし、汚染井戸検出頻度の高いU台地の3町において汚染状況調査を実施した。その結果、U町の NO_3^- -N濃度が、他の2町の2倍を超えるなど、汚染が進行していることが明らかとなった²⁾。

平成7年度は、U町を汚染実態調査のモニタリング調査地域に設定し、重点的に汚染の機構解明に取り組み、その調査結果については、前報にて報告した³⁾。U町における地下水流動調査を行った結果、U町の第1及び第2帯水層では町区域外からの地下水の流入はほとんど無いことが示された。そのため、U町における NO_3^- -Nによる地下水汚染は、町区域外からの地下水流入により引き起こされたものではなく、町内にその汚染原因があることが考えられた⁴⁾。

そこで、町内の主な窒素供給・発生源からの窒素負荷量を試算したが、いくつかの発生源については、環境への窒素負荷の寄与率を求めることができなかったことから、汚染源の特定には至らなかった⁵⁾。しかし、調査したいくつかの汚染井戸については、調査結果を解析することによって、汚染原因を推測することができた。

これまでの調査結果を基に、調査地域を町南部地域に限定し、地下水質調査を行った。さらに、他の窒素供給源に比べて、窒素供給量が大きい農業からの窒素発生に注目し、農地等に供給・負荷された窒素が土地の利用状況の違いによって、どのような形態をとり、どの程度残留するのかを比較・検討するため、土地利用ごとに三態窒素の鉛直分布を調査した。また、一部については窒素同位体比（以下、 $\delta^{15}\text{N}$ 値と略）も測定した。

* 熊本県環境生活部環境保全課

調査地域

1 地下水質調査

平成6年度に実施したU台地の3町の地下水質一斉調査結果⁶⁾における NO_3^- を除く Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度についてクラスター解析（Ward法）を行った結果、3町の地下水質は、大きくA～Dの4つのグループに分類できた。

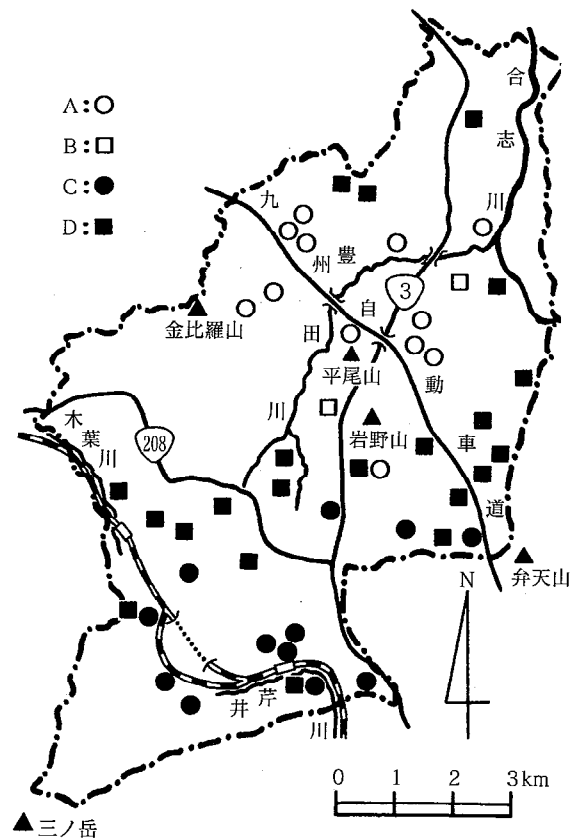


図1 クラスター解析結果によるU町の地下水質分類

3町の地下水の大部分がCとDのクラスターに分類され、特に、U町では図1に示すように南部と北部とで地下水質が大きく分かれた。すなわち、金比羅山、平尾山、岩野山、弁天山へと続く山地を結ぶ線を境に、

北部ではA及びB, 南部ではCとDのクラスターが多く偏在している。

平成6年度から平成8年度までに、 $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した延べ88検体について、 NO_3^- -N濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値の散布図を図2に示した。図2でも分布にクラスターごとの偏りがみられ、表1に示したように分類できる。

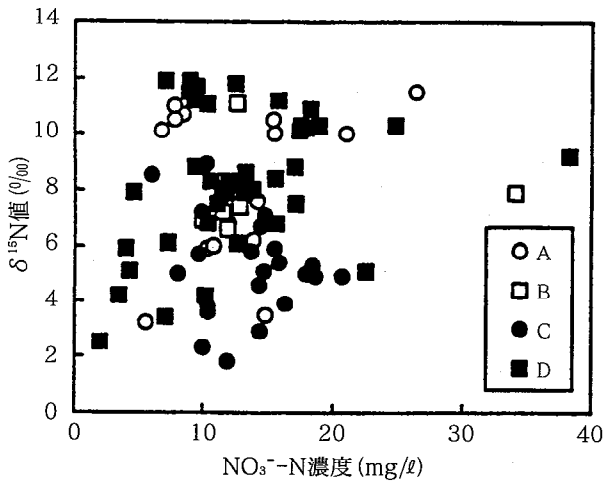


図2 NO_3^- -N濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値との散布図

表1 クラスターと NO_3^- -N濃度, $\delta^{15}\text{N}$ 値との対比

クラスター	NO_3^- -N濃度	条件	$\delta^{15}\text{N}$ 値
A	15mg/l 以下	もしくは	8‰以上
B	10mg/l 付近	かつ	7‰以上
C	10~20mg/l	かつ	8‰以下
D	15mg/l 以下	—	—

町南部に位置するU地区を中心とする台地はU町全体の地下水の涵養地域であり、地下水位等高線図から地下水の分水界であると考えられている⁴⁾。地下水涵養域でもあり、地下水流動の起点でもあるこの台地の地下水汚染機構の解明が、U町全体としての地下水汚染機構解明に繋がるものと考えられる。この台地には、上述したクラスター解析により分類されたCとDのクラスターが数多く存在し、畑作及び施設園芸の盛んな地帯でもある。

以上のことを基に、これまでの調査地点の中からクラスター解析により分類されたCとDの2つのクラスターに注目し、20井戸を選定して調査した。調査地点を図3に示した。ここで、K-1及びK-2は、県が掘削した観測用井戸であり、同一地点でK-1は第一帯水層のみ、また、K-2は第二帯水層のみ取水できるようにストレーナーを設置している。

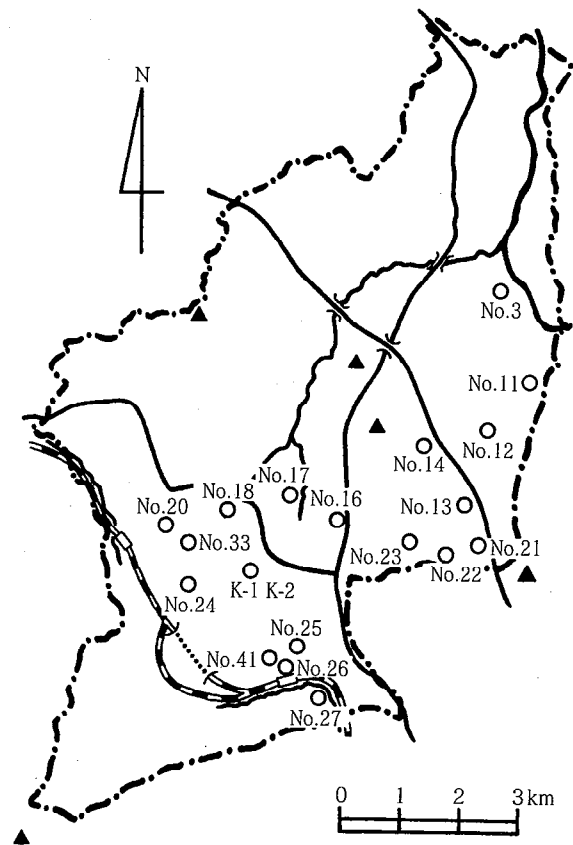


図3 地下水質調査地点

2 土壌調査

井戸周辺の土地利用との関係を探るため、いくつかの調査井戸近傍で土壌調査を実施した。土地利用別にハウス、田、露地畑、堆肥置場、畜舎跡地をそれぞれA, Bの2ヶ所ずつ選定した。調査地点を図4に示した。

ハウスAはスイカ・メロン、同じくBはスイカ、露地畑Aはキャベツ、同じくBはレタスを作付けしていた。また、ハウスでは植え付け前、田及び露地畑では収穫後あるいは収穫中の状態を調査した。畜舎跡は豚舎跡である。

調査項目及び分析方法

1 地下水質調査

下記の項目については、平成8年10月及び同9年2月の2回調査を行った。

水素イオン濃度指数 (pH), 電気伝導度 (EC) : 電極法, HCO_3^- : 中和滴定法による pH4.3 アルカリ度から計算, イオン成分 (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) : イオンクロマトグラフ法

また、糞便性大腸菌は M-FC 法により、窒素同位体

比 ($\delta^{15}\text{N}$ 値) は質量分析法により、平成9年2月に1回調査を行った。

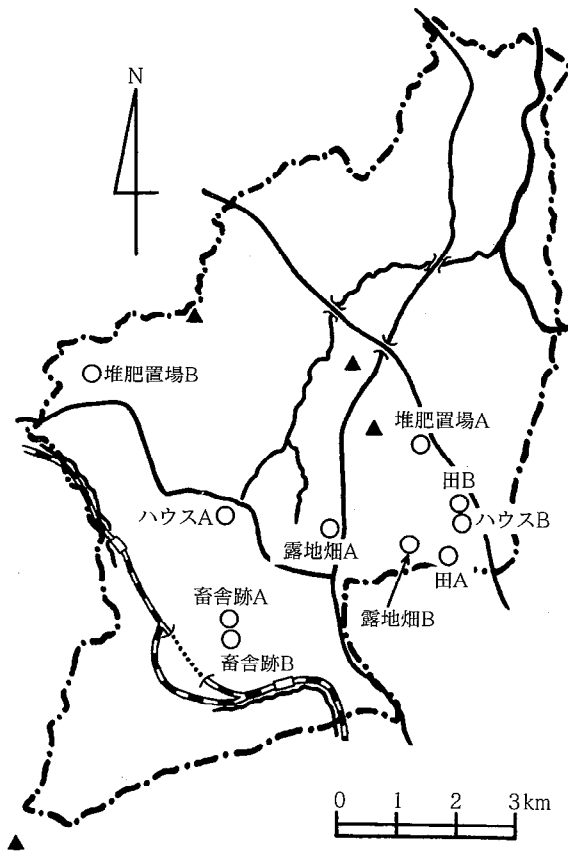


図4 土壌調査地点

2 土壌調査

ボーリング深度は3mまでとし、地表面から3mまでの15cmごとの土壌の水分含量及び土壌溶出液のpH、三態窒素濃度、一部については $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した。

pH、三態窒素測定用の土壌溶出液調製は土壌養分分析法^{7,8)}に準じて行い、試料土壌を105~110°Cで乾燥後、蒸留水に懸濁させ、土粒が細くなるようガラス棒等がかき混ぜ、過度の振とう、攪拌を避けた。pHは土壌溶出液をそのまま用い、三態窒素濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値については、メンブランフィルター(0.45 μm)を用いてろ過し、そのろ液を検水とした。

結果と考察

1 地下水質調査

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 及び PO_4^{3-} は全地点で検出限界未満($\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及び $\text{NO}_2^-\text{-N}$ は0.05、 PO_4^{3-} は0.3mg/l未満)であった。

pHは平均6.67であり、平成6年度地下水質一斉調査⁹⁾におけるU町のみ平均6.78より若干小さい値を

示し、ECは平均307 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、平成6年度調査の平均284 $\mu\text{S}/\text{cm}$ より若干大きい値を示した。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度は平均12.81mg/lであり、平成6年度の平均11.46mg/lより大きい値を示した。これらのことは、この地域において特に $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 汚染が進んでいることを示している。また、No.3、23及びK-1の3地点では、糞便性大腸菌が検出された。

次に、調査地点の地下水質をヘキサダイアグラムにより図5に示した。深井戸であるK-2のみ異なる水質を示した。すなわちK-2を除く大部分が、高い $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度を反映して、見かけ上、 $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-$ 型を示したのに対し、K-2は $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ 型を示し、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度は2.36mg/lと低かった。K-2及びNo.23の2地点を除く18地点全てが平成8年10月の調査で飲用基準の10mg/lを超過し、平成9年2月の調査においても15地点が基準値を超過した。さらに、その中の2地点は20mg/lを超過するなど、非常に高濃度の $\text{NO}_3^-\text{-N}$ が含まれていた。

No.25及びK-2を除き、各地点とも2調査月間の水質変化は小さかった。K-2は深井戸にも関わらずこのような水質変化を示したのは、K-1及びK-2地点がU町の地下水涵養域である台地部のちょうど中央に当たり、地下水分水嶺の頂上地点に位置するため降雨・水田等の灌漑状況が地下水質に反映されたものと考えられる。No.25については、カチオンの比率がほとんど変化が無かったのに対し、アニオンの比率が大きく変化する特徴を持っていた。

次に地下水の各項目の相関係数マトリックスを表2に示す。 Ca^{2+} と Mg^{2+} の相関係数は非常に高くほぼ1に近かった。しかし、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ と SO_4^{2-} の相関性は見られなかった。一般に $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 汚染が進んでいる地域では、窒素肥料、特に硫酸の主成分に、 SO_4^{2-} が含ま

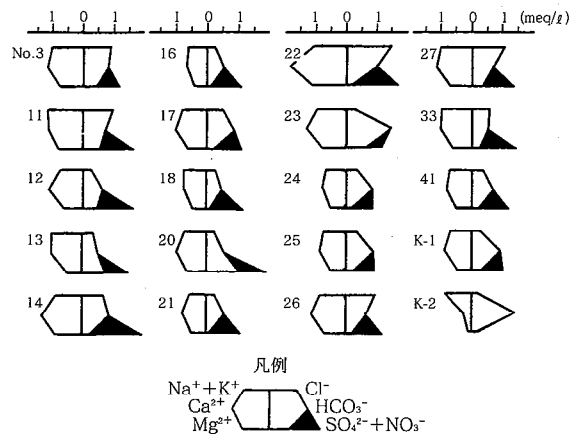


図5 調査地点の地下水質(ヘキサダイアグラム)

表2 各項目の相関係数

	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻
pH	—	0.06	-0.55	-0.60	-0.58	0.57	-0.32	-0.49	-0.41
Na ⁺	-0.15	—	-0.09	0.38	0.45	0.41	0.69	0.04	0.02
K ⁺	-0.55	-0.14	—	0.43	0.29	-0.20	0.17	0.17	0.55
Ca ²⁺	-0.58	0.42	0.32	—	0.97	0.07	0.73	0.62	0.24
Mg ²⁺	-0.54	0.50	0.18	0.97	—	0.05	0.76	0.66	0.21
HCO ₃ ⁻	0.46	0.21	-0.17	0.19	0.17	—	-0.01	-0.43	-0.14
Cl ⁻	-0.37	0.71	0.11	0.67	0.72	-0.06	—	0.53	-0.11
NO ₃ ⁻ -N	-0.33	0.04	0.03	0.59	0.62	-0.33	0.50	—	-0.13
SO ₄ ²⁻	-0.38	0.03	0.45	0.20	0.17	-0.11	-0.19	-0.20	—

上段：平成8年10月調査， n = 20， r = 0.561 (p < 0.01)， r = 0.444 (p < 0.05)
 下段：平成9年2月調査， n = 20

れるため、NO₃⁻-NとSO₄²⁻との相関が高いことが報告⁹⁾されているが、平成6年度及び7年度の調査結果、さらに今回の調査結果を見る限りでは、U町の地下水にはとNO₃⁻-NとSO₄²⁻の相関性は見られないという特徴がある。ただし、NO₃⁻-NとCa²⁺、Mg²⁺の相関係数は、0.59以上と相関が認められる。Cl⁻とNa⁺、Ca²⁺、Mg²⁺の相関係数はそれぞれ0.69、0.67、0.72以上と高い相関が見られた。

NO₃⁻-N濃度とδ¹⁵N値との散布図を図6に示す。前報³⁾同様、δ¹⁵N値9.0‰及びNO₃⁻-N濃度10.0mg/ℓを参考にして大きく4つに分類し、それぞれ第Ⅰ～Ⅳ群とした。

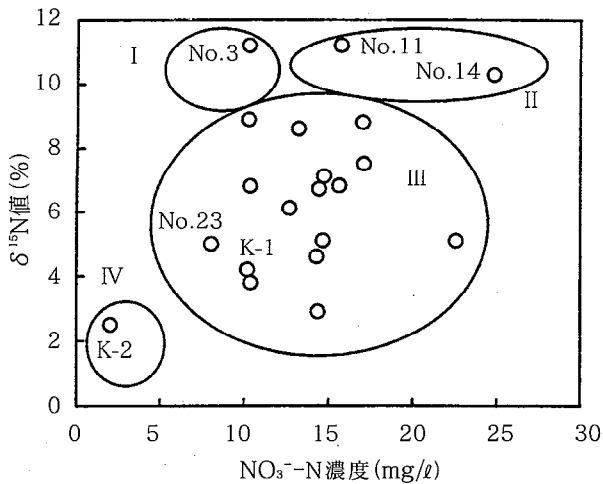


図6 NO₃⁻-N濃度とδ¹⁵N値との散布図

第Ⅰ群は、No.3の1地点で、平成7年度調査同様、今回も糞便性大腸菌が検出されたことなどから、便所を含む生活排水の影響と結論付けられる。ただし、NO₃⁻-N濃度は平成7年度調査時より増加し、10.0mg/ℓを超過した。

第Ⅱ群は、No.11及びNo.14の2地点である。

No.11については糞便性大腸菌は検出されなかったが、豚舎が近くに数ヶ所あることから、直接、畜舎排水等の流入はないものの、その影響を受けた地下水の流入があるものと考えられる。また、No.14については平成7年度調査時に堆肥等の影響と推論された地点であり、その推論を裏付ける結果となった。

第Ⅲ群には、調査20地点中16地点が含まれた。土地利用は畑地および施設園芸中心であり、低いδ¹⁵N値(2.9~8.9‰)を示した地点が多いことから、化学肥料を含む畑作への施肥による影響が考えられる。しかし、同じく周囲の土地利用が畑地であり、低いδ¹⁵N値を示したNo.23(δ¹⁵N値:5.0‰)の場合は、糞便性大腸菌(1500個/100ml)が検出された。これは井戸のすぐそばに便槽があることなどから、井戸へのし尿の直接流入があったものと考えられる。

また、K-1でも、No.23同様、周囲の土地利用が畑地であり、低いδ¹⁵N値を示しているにもかかわらず、糞便性大腸菌が検出された。これは、この井戸が観測井であるため水の交換が非常に小さく、井戸の上部が破損し保守整備がなされていなかったことから、降雨時に冠水し汚水等の流入があったものと解釈した。このように周囲の土地利用が同じであっても地点ごとの複雑な要因があり、常に井戸の状況を考慮し、調査を進めていく必要がある。

第Ⅳ群には平成7年度同様、深井戸であるK-2が含まれた。

2 土壌調査

NO₂⁻-Nは堆肥置場、畜舎跡地土壌の3地点で極微量含まれていたが、他の地点では全て検出限界未満(0.01mg/100g乾土)であった。また、多くの地点でNH₄⁺-NよりもNO₃⁻-Nのほうがより多く含まれていた。しかし、田の60cm以深と畜舎跡地の30cm以深において、NO₃⁻-NよりもNH₄⁺-Nが多く含まれる深度区分が見られた。

2-1 深度によるNO₃⁻-N濃度の変化

全ての地点のNO₃⁻-Nの鉛直分布を図7に示した。NO₃⁻-Nは土地利用ごとに濃度が大きく異なっていた。ハウス土壌では他の土地利用に比べて、より高濃度のNO₃⁻-N(2.28~41.65mg/100g乾土)が蓄積してお

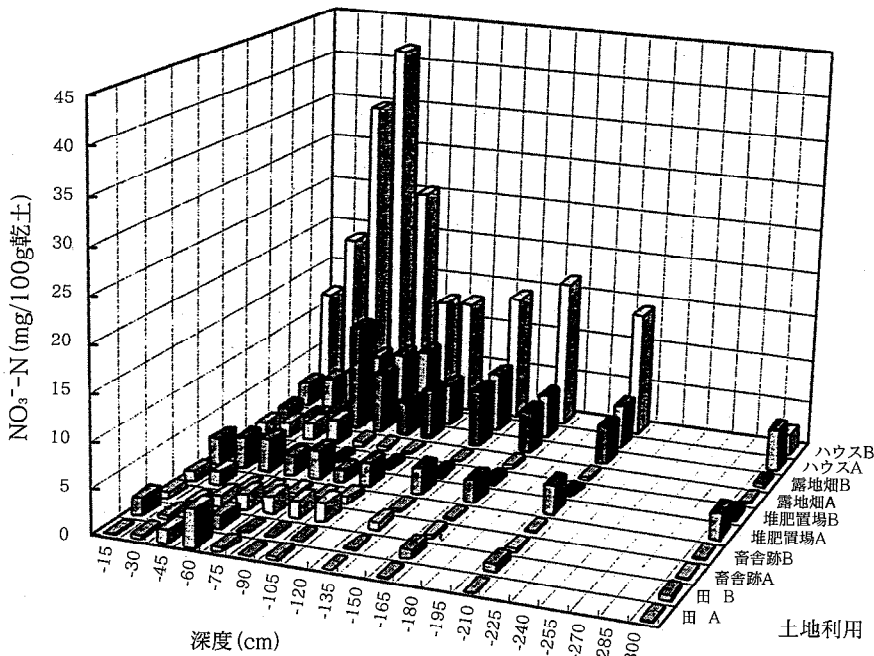


図7 土地利用別土壌中のNO₃⁻-N鉛直分布

り、しかもより深層まで高濃度に検出された。また、ハウスAでは75~90cm (8.02mg/100g 乾土) と120~135cm (6.66mg/100g 乾土) に、ハウスBでは45~60cm (41.65mg/100g 乾土) と150~165cm (16.05mg/100g 乾土) に、それぞれ2つの極大が見られた。

露地畑土壌では深度60cm付近に極大があり、NO₃⁻-N濃度は深度の増加と共に減少した。しかし、露地畑Aでは120~135cm付近にさらにもう1つ極大 (6.43mg/100g 乾土) が見られた。ハウスA B間、及び露地畑A B間の窒素量の差及び極大の差は、作物の種類、施肥量の差 (施肥基準はほぼ同程度であるが) によるものなのか、土質的な違いによるものなのかは現段階

では明らかでない。しかし、他の土地利用に比べて、このハウス及び露地畑の土壌に高濃度のNO₃⁻-Nが含まれており、余剰施肥量がNO₃⁻-Nの形態で残留しているものと考えられる。

田土壌では、深度60cm付近に極大があり深度の増加と共に減少し、少量ながらも深層まで検出された。しかし、その量はハウス土壌よりもかなり少なく、この違いは、土壌の酸化的及び還元的雰囲気の違いに起因するものと考えられる。

堆肥置場では、深度による変化が他に比べて小さく、地点ごとの濃度差はあるもの

のはほぼ同じ濃度で深層まで検出された。

畜舎跡地では深度105cmまでに低濃度ながらも検出されたが、深層ではほとんど検出されなかった。

2-2 深度によるNH₄⁺-N濃度の変化

全ての地点のNH₄⁺-Nの鉛直分布を図8に示した。ハウス土壌では、表層に、他に比べて非常に高濃度 (ハウスA, Bそれぞれ1.0, 2.3mg/100g 乾土) で含まれたが、15cmより深層では、濃度は急激に低下し、0.3~0.4mg/100g 乾土程度で推移した。

田土壌では、低濃度ながらも深度300cmまでほぼ同じ濃度 (0.2~0.5mg/100g 乾土) で検出された。NO₃⁻-Nの鉛直分布を考慮すると、このことは、田土壌がより深層まで還元的雰囲気にあることを示している。

露地畑土壌及び堆肥置場では、深度15~105cmまでに0.1~0.7mg/100g 乾土ほど検出されたものの、135cm以深では検出限界未満 (0.1mg/100g 乾土未満) であった。これとは逆に、畜舎跡地では深度45~60cmと90~105cmに極大があり、畜舎跡Bでは深層まで検出された。

表3 各深度ごとの土壌溶出液のNH₄⁺-N/NO₃⁻-N値

深度 (cm)	ハウス		田		露地畑		堆肥置場		畜舎跡	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0~15	0.39	0.20	1.33	0.10	0.24	0.15	0.23	-	0.26	0.52
15~30	0.12	0.02	0.41	0.89	0.34	-	0.11	-	-	-
30~45	0.02	0.01	0.14	0.93	0.19	-	0.03	-	0.09	2.00
45~60	0.03	0.01	-	-	0.02	-	0.05	-	0.17	13.3
60~75	0.03	-	0.59	1.82	0.01	-	-	-	0.11	1.00
75~90	-	-	1.67	1.43	0.03	-	-	0.50	0.11	1.00
90~105	0.04	0.02	-	-	0.02	-	-	0.18	0.38	1.00
105~135	0.02	0.01	10.0	1.88	-	-	-	-	-	1.00
150~165	0.04	-	1.20	0.31	-	-	-	-	0.50	1.00
195~210	-	0.02	5.00	0.24	-	-	-	-	-	1.00
285~300	-	0.08	0.77	0.38	-	-	-	-	-	1.00

- : NH₄⁺-N が検出限界未満

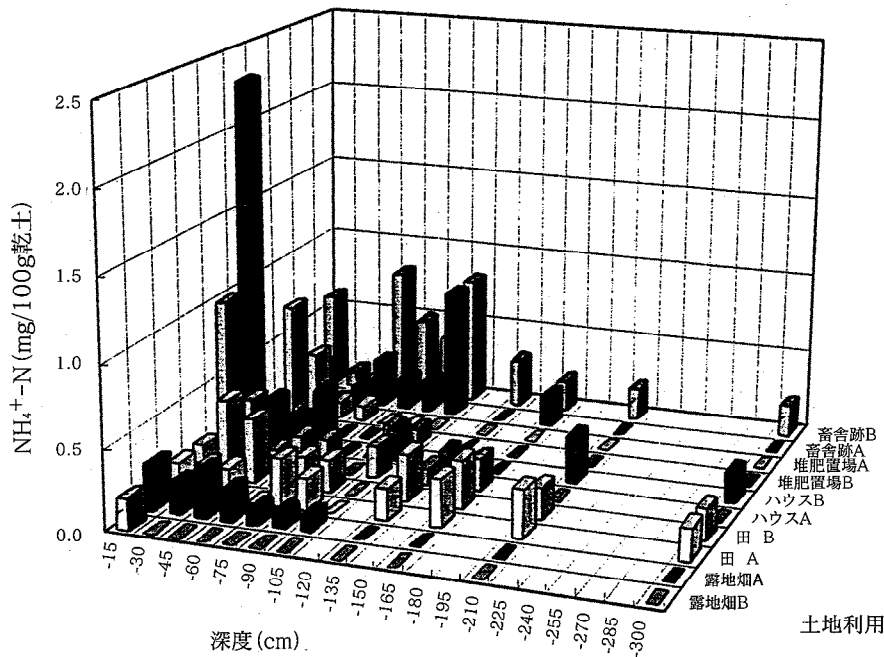


図8 土地利用別土壤中のNH₄⁺-Nの鉛直分布

2-3 深度によるNH₄⁺-NとNO₃⁻-Nとの濃度比 (NH₄⁺-N / NO₃⁻-N) の変化

土壤中での硝化の起こりやすさを推定する目的で、表3に各深度ごとの土壤溶出液中のNH₄⁺-NとNO₃⁻-Nとの比を示した。

ハウス土壤では、全深度を通して、NO₃⁻-N濃度が高濃度に含まれたため、NH₄⁺-N / NO₃⁻-N値は、NH₄⁺-Nが高濃度である表土においても0.39, 0.20であり、15cmより深層に至っては、NH₄⁺-N / NO₃⁻-N値は0~0.12であった。各平均値は0.06, 0.03であった。

田土壤では、NO₃⁻-N濃度はあまり高くはないが、NH₄⁺-Nがほぼ全深度で、同程度あるいはNO₃⁻-N濃度以上に検出された。このため、NH₄⁺-N / NO₃⁻-N値は最高値10.0, 各平均値は0.72, 1.9と、他の土地利用に比べて高い値を示した。田土壤の還元的雰囲気により、硝化が起こりにくくなっているものと考えられる。

露地畑土壤では、ハウス土壤と同様にNO₃⁻-N濃度が高いため、NH₄⁺-N濃度との比率が小さく、NH₄⁺-N / NO₃⁻-N値は表層土壤においても最高0.34であった。深度が深くなるにつれて、NH₄⁺-Nが検出限界未満となるため比も0となっ

た。

堆肥置場土壤では、NH₄⁺-Nの検出深度が浅いが、NH₄⁺-N / NO₃⁻-N値は表層土壤で、0と0.23であった。堆肥置場Bは土壤の粘土質が強く、堆肥置場Aでは黒ボクであるため、浸透性の違いがNO₃⁻-N濃度分布に現れた。

畜舎跡土壤では、一部の深度でNO₂⁻-Nが検出されたものの、NH₄⁺-N濃度は、NO₃⁻-N濃度とほぼ同程度かそれ以下であった。畜舎跡地AではNH₄⁺-N / NO₃⁻-N値は最高0.50, 平均0.14, 畜舎跡地Bでは最高13.3, 平均2.07であった。

2-4 深度によるδ¹⁵N

値の変化

土地利用別各地点の深度ごとのδ¹⁵N値を表4にまとめた。

現在、植物堆肥及び化成肥料を主とした施肥が行われている田のδ¹⁵N値は4.2~5.6‰, 平均4.8‰であり、他に比べて低い値を示した。また、ハウス及び露地畑土壤では4.1~11.9‰, 平均8.7‰であった。これは、一般的畑地におけるδ¹⁵N値8‰⁹⁾と比較して少し高いが、有機肥料を主原料とした複合肥料及び土壤改良剤として堆肥を利用しているためと考えられる。ハウス及び露地畑における深度90~105cmのδ¹⁵N値(7.7~11.9‰)は図6に示したグループⅢにおけるそれよりは、若干大きい値を示したものの、平均値8.7‰はその範囲内にあり、図6に示したグループⅢにおいて推定された汚染源が妥当であることを意味している。

表4 各深度ごとの土壤溶出液の窒素同位体比(‰)

深度 (cm)	ハウス		田		露地畑		堆肥置場		畜舎跡	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0~15	7.2	13.0		5.0	13.3	10.5	7.9	12.4	5.4	12.4
15~30			4.5				11.3			12.6
30~45			4.2		5.1	8.0				
45~60	7.3	9.71	5.6		4.1	7.6		16.8	18.4	
60~75										
75~90										
90~105	8.2	11.9			7.7		13.4	11.4	18.3	12.8
平均	9.6		4.8		8.0		13.4		14.9	

また、露地畑では、表層で10%以上の高い値を示しているものの、45~60cmの深度では低くなる傾向が見られた。これは、化成肥料の窒素成分の溶脱分がこの深度に残留したことによるものと考えられる。

畜舎跡では、12%及び18%と他に比べてさらに大きい値を示し、また、深度の増加に伴う変化はほとんど見られなかった。堆肥置場においても畜舎跡同様、他に比べて大きい値を示したが、深度による変化が若干見られた。これらのことは図6に示したグループIIにおける分類 ($\delta^{15}\text{N}$ 値が9%以上) が堆肥及び畜舎の影響であるとの結論を裏付けるものである。

土壤に含まれる NO_3^- -N 濃度は、ハウス及び露地畑では高濃度であり深層まで検出されたこと、地下水中の $\delta^{15}\text{N}$ 値が、ハウス及び露地畑の土壤中の NO_3^- -N のそれに近いことから、U町の NO_3^- -N による地下水汚染は、ハウス及び露地畑への施肥の影響が考えられる。

ま と め

平成6年度に実施したU町を含む熊本県北部に位置する3町の地下水質調査結果について、クラスター解析を行ったところ、大きく4つのクラスターに分類された。特に、U町の地下水質は町の南北に大きく分類できた。南部地域は、地下水流動の起点となっていることから、調査地域を南部地域に限定し、地下水質調査を行い、それぞれの汚染原因を考察した。さらに、土地利用別にボーリングを実施し、土壤中の三態窒素と、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の鉛直分布を測定した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) $\delta^{15}\text{N}$ 値と NO_3^- -N 濃度との散布図から、調査地域を4群に分類した。第I群は生活排水、第II群は畜舎排水及び堆肥等の影響によるものと考えられた。また第IV群には、深井戸が含まれた。
- 2) 調査20地点中16地点が含まれた第III群は、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が非常に低い値を示したこと、周辺の土地利用がハウス・露地畑中心であることから、そこからの化成肥料の影響によるものと考えられた。
- 3) ハウス及び露地畑土壤中には、他の土地利用よりも NO_3^- -N が多く、しかもより深層まで含まれ、余剰施肥量が NO_3^- -N の形態で高濃度で残留していたものと考えられた。一方、 NH_4^+ -N 含有量は

表土を除き低かった。

- 4) 田土壌では、 NO_3^- -N 含有量は全体的に小さいものの、中層深度において、それと同程度もしくはそれ以上の NH_4^+ -N が検出されていることから、田土壌の還元的雰囲気により、硝化が起こりにくくなっているものと考えられた。

以上、地下水質調査及び土壌調査の結果から、U町の NO_3^- -N による地下水汚染は、一部に生活排水、畜舎排水及び堆肥等の影響があるものの、大部分がハウス及び露地畑への施肥の影響によるものと結論づけられる。

謝 辞

最後に、本調査に協力頂いたU町役場の環境生活課の方々並びに井戸所有者・土地所有者の方々に深く感謝致します。

文 献

- 1) 熊本県環境公害部環境保全課：環境対策特別委員会報告 (1995)。
- 2) 小笹康人，廣畑昌章，吉永敏之，福留清秀，松岡良三：熊本県保健環境科学研究所報，25，35 (1995)。
- 3) 廣畑昌章，小笹康人，松崎達哉，藤田一城，松下裕，松岡良三：熊本県保健環境科学研究所報，26，59 (1996)。
- 4) 熊本県環境公害部環境保全課：平成7年度U町地下水流動調査業務報告書 (1996)。
- 5) 熊本県環境公害部環境保全課・衛生部保健環境科学研究所：平成7年度硝酸性窒素による地下水汚染対策検討調査報告書 (1996)。
- 6) 熊本県環境公害部環境保全課：平成6年度未規制化学物質汚染調査結果 (1995)。
- 7) 土壌養分測定法委員会編：“肥沃度測定のための土壌養分測定法”，p.1-28 (1970)，(養賢堂)。
- 8) 土壌標準分析・測定法委員会編：“土壌標準分析・測定法”，p.5-6 (1986)，(博友社)。
- 9) 環境庁水質保全局水質管理課・土壌農業課 (監修，平田健正 編著)：“土壌・地下水汚染と対策”，p.131 (1996)，((社) 日本環境測定分析協会)。

7) A市地下水の硝酸性窒素汚染機構について (第1報)

一硝酸性窒素濃度分布と排出源との地理的関連解析一

廣畑 昌章 松崎 達哉* 藤田 一城 松下 裕 松岡 良三

要 旨

県北部に位置するA市で硝酸性窒素による地下水汚染機構解明調査を平成8年度に行った。窒素供給源として考えられる6つの排出系について、A市における窒素排出(負荷)量を試算し、地下水中に硝酸性窒素が高濃度に含まれる地域との関連を探った。その結果、生活排水系、畜産系及び施肥系の3系について、窒素排出量が大いことが分かった。また、硝酸性窒素濃度分布と畜舎分布及び果樹園分布とに関連が見られた。

キーワード: 地下水質, 硝酸性窒素, 地下水汚染, 窒素排出(負荷)量

はじめに

県下の一部地域で地下水の硝酸性窒素(以下、 NO_3^- -Nと略)濃度が増加傾向にあることが明らかとなっている¹⁻⁶⁾。そこで、平成元年から平成3年度までの調査において NO_3^- -Nが最高濃度(49.5mg/l)を示した地点があるA市を調査地域とし、地下水汚染機構解明調査を行った。

NO_3^- -Nによる地下水汚染の場合、まず地上への窒素負荷量、そしてそれからの浸透量を把握し、地下水汚染への寄与率を調べる必要がある。しかし、植物による吸収量、脱窒量等、不明な点が多く、寄与率の試算は非常に困難であることから、各種データから窒素排出量を試算し、汚染源の絞り込みを行ったので報告する。

調査方法

1 調査地域

A市は熊本県北西部に発達したT平野に位置する。市域の広がり東西8km、南北7kmであり、総面積は57.15km²である。A市の地形を図1に示した。

市東部には、T岳(標高501m)をはじめとする標高500m前後の花崗岩からなる小～中起伏火山が分布している。その周辺部には、緩やかな起伏を持つ火山山麓や火山性丘陵地が分布し、これらは花崗岩類や溶結凝灰岩からなっている。このT岳を東端として、これから西に向かうに従い高度は低下する。さらに、これら山麓や丘陵地の西側には、標高10～50mの段丘と、それを開析する標高10m以下の沖積低地が発達している^{7,8)}。

また、河川は、市北部にS川、市南部へ流出するU川、N川及びY川を主要河川として市西部の有明海に注いでいる。

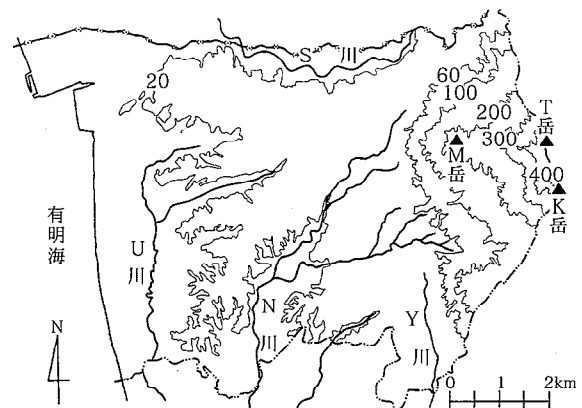


図1 A市地形図

A市の人口は、県内第3位の規模を持つ。平成7年度現在、58,366人、20,779世帯となっている。

上水道普及率は、97%を超えている。また、平成6年度現在、公共下水道普及率は49.9%、し尿収集率40.5%となっている。

A市の農業は、果実や米、畜産が中心で、都市近郊に位置しながら、施設園芸等の集約的農業はあまり営まれていない。農作物作付延べ面積別に見た場合、平成7年度現在で、総延べ面積1170ha中、水稻の446haと果樹の447haで3/4を占めている。また、農業粗生産額からみても、果実及び米の2項目で全体の6割以上を占めている⁹⁾。

これまで県及び市が実施した調査地域の地下水質調査の NO_3^- -N濃度結果を表1にまとめた。ただし、ここでは5mg/l以上の地点についてのみ表示した。既に飲用基準10mg/lを超過したものが計23井戸、その中でも20mg/lを超えたものが4井戸であった。

* 現熊本県環境生活部環境保全課

表1 A市における地下水中のNO₃⁻-N濃度

濃度範囲	井戸本数
5 mg/ℓ 未満	75
5 mg/ℓ 以上, 10mg/ℓ 未満	50
10mg/ℓ 以上, 15mg/ℓ 未満	17
15mg/ℓ 以上, 20mg/ℓ 未満	2
20mg/ℓ 以上, 40mg/ℓ 未満	2
40mg/ℓ 以上	2

各地点ごとの濃度分布を図2に示した。ここではNO₃⁻-N濃度を円の大ききさで表示した。

調査地点は市全体を網羅しており、市東部の山麓から市中央の台地部（丘陵地）に高濃度地点が集中し、特に市中央の縦の地域に数多く点在することが分かる。

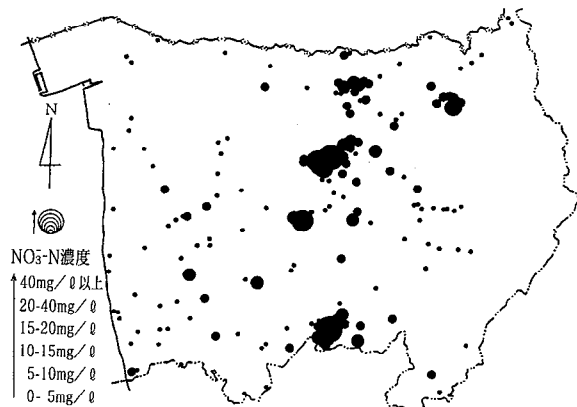


図2 NO₃⁻-N濃度分布

2 窒素供給源

地下水中のNO₃⁻-Nの供給源あるいは汚染源として、以下の6つの排出系¹⁰が考えられるが、複合していることが多く、汚染機構の解明をより困難にしている。

- ① 生活排水系（浸透処理，浄化槽—単独・合併）
- ② 畜産系（糞尿の土壤・畑地還元，浸透処理，畜舎排水）
- ③ 施肥系（化学肥料，有機肥料，植物残渣）
- ④ 工場・事業所系
- ⑤ 大気汚染系—降雨（自動車排ガス，事業場排ガス，火山噴出物など）
- ⑥ 自然系（森林伐採）

このため汚染源を特定あるいは同定し，それぞれの寄与率を算定することが重要であり，各種データを基にそれぞれの排出系について窒素排出（負荷）源からのA市全体の年間窒素発生量を試算し，汚染の可能性について試算した。

結果及び考察

1 自然系

A市の林野面積の推移については，昭和45年以前の森林面積の細かい推移については明らかではないが，昭和46年以後は森林面積に大きな変化は見られない¹¹。これらのことから自然系からのNO₃⁻-N供給量に大きな変化はなかったものと考えられ，近年のA市の地下水中のNO₃⁻-N濃度の上昇が，自然系からのNO₃⁻-N供給のみに起因するものとは考えにくい。

2 大気汚染系（降雨による窒素量）

A市における過去30年間（1961年～1990年）の年平均降水量は1,829mm（岱明観測所）である。

熊本県下に17～24地点設置されたデポジットゲージ法による調査では，昭和47年度から一部の年度について，降雨中の溶存物質濃度が測定されている。このデポジットゲージ法より得られた値を用い，昭和47年に遡って降雨による窒素量を試算した。

昭和47年のA市の土地区分構成は，耕地が2,190ha及び林野が1,148haであり，総面積（5,788ha）の57.7%を占めている。耕地における雨水の地下浸透率を72%¹²，林地における基底流出量を35%¹⁴とすると，耕地，林野面積に対する窒素負荷量は，それぞれ24.4t/年，6.2t/年となり，総窒素浸透量は30.6t/年であった。昭和63年，平成5年についても同様に計算したところ，総窒素浸透量はそれぞれ27.8t/年，23.0t/年であり，昭和47年以前についても30～40t/年程度と予想され，耕地面積の減少にともない減少傾向にある。

3 工場・事業所系

A市には，窒素化合物を大量に発生するもしくは取り扱うような工場あるいは事業所はない。また，汚染井戸が見つまっている地域及びそれよりも，地下水流動的に上流側と思われる地域には，工場や事業所はないことから，工場・事業所系からの排水による汚染とは考えにくい。

4 生活排水系

A市の人口は，戦後急激な増加をみせ，昭和31年には67,548人と最高になった。しかし，その後，減少を続け，平成7年現在，57,927人である。一方，世帯数は，戦後の急激な人口増加とともに増加し，さらにはその後の核家族化の進展や市のベッドタウン的な発展による増加によって，平成7年現在，20,724世帯となっている。

人の生活に伴って発生する汚濁負荷原単位は，生活様式や年齢構成の変化に伴い変動することが考えられるが，表2に示す國松らの報告値（人し尿：2.61kg/人・年，生活雑排水：0.53kg/人・年）¹⁴を基に生活系

表2 各系からの窒素排出量 (t/年)

系			S 23	S 30	S 40	S 50	S 60	H 7
降	雨		27*					
生	活		—	212	190	183	198	182
畜	豚		—	17	32	70	62	34
		牛	乳牛	—	—	25	55	74
		肉用牛	—	—	28	9	15	9
	産	鶏	採卵鶏	—	—	—	80	56
		ブロイラー	—	—	—	86	23	39
肥	穀	水稲	67	88	101	85	70	40
		陸稲麦類	69	112	62	3	14	2
		計	136	200	163	88	84	42
	果	果樹A	—	—	41	34	40	42
		果樹B	—	—	56	100	81	68
		計	—	—	97	134	121	110
計		136	200	260	222	204	152	
計		163	456	562	732	659	559	

* : 昭和47年, 63年及び平成5年の平均値

の窒素発生量を試算した。結果を表2に示した。ここでは、10年ごとの値のみ表示した。昭和30年から平成7年までの年間窒素排出量は170~220tの範囲であった。

5 畜産系

豚, 牛及び鶏についての家畜糞尿排泄量(原単位)¹⁹⁾及び全窒素含有量¹⁰⁾を表3に示した。

表3 家畜糞尿排泄量(生糞量)及び窒素含有量

区分	糞尿排泄量(kg/日)		T-N含有率(%)		
	糞	尿	生糞	生尿	
豚	1.9	3.5	1.1	0.65	
牛	乳牛	30	20	0.44	0.19
	肉用牛	15	10.5		
鶏	採卵鶏	0.14	—	2.2	—
	ブロイラー	0.13	—		

畜産系からの窒素量を、牛及び豚については統計がとられている^{11,12)}昭和35年から、採卵鶏及びブロイラーについては昭和45年から平成7年までについて試算した結果を表2に示した。

畜産による総窒素発生量は、昭和51年に307tで最高を示したものの、徐々に減少を見せ、平成7年現在、198tまで減少している。また、昭和50年代前半まで、家畜の窒素発生量の半分以上を鶏の窒素発生量が占めており、そのため畜産による総窒素発生量の減少は、鶏の窒素発生量の減少によるところが大きい。

6 施肥系

6-1 水・陸稲及び麦類

各耕種ともに裏作の種類によって施肥基準量が異なるが、ここでは単独での栽培における施肥基準を用いて窒素量を試算した。表4に施肥基準を示した。また、表4における窒素施肥量を各年に当てはめ年間窒素施肥量を試算した結果を表2に示した。

昭和30年には年間88tの窒素分が施肥されたが、30年代後半までの開田に伴い施肥量も15t程増加した。しかし、その後、減反政策による栽培面積の低下及び施肥基準の低減化により、平成7年における総窒素施肥量は、昭和30年代

表4 水・陸稲及び小麦類の施肥基準(kg/ha・年)¹⁷⁾

耕種	水稲*	小麦**	裸麦**	陸稲**
N量	110~90	86	86	86

* : 110はS30~57年の値, 90はS63~H7年の値

** : 昭和42年度施肥状況調査結果

及び40年代前半の総窒素施肥量の半分に抑えられている。

麦類及び陸稲では、作付面積が最高を示した昭和34年に最高の159tの施肥が行われた。しかし、昭和44年には34年当時の約1/4まで減少し、50年代からは窒素供給量は非常に少ない。

6-2 果実

ここでは、A市の主要農産物である果実A及びBについて考察する。平成9年度の果実施肥基準を表5に示した。

表5 平成9年度果実施肥基準^{18,19)}

種別	果実A	果実B
N量(kg/ha・年)	310	240

表5に示す施肥基準を過去にも当てはめることにより、果実における窒素量を試算した結果を表2に示した。

果実Aの窒素施肥量は、統計が始まった昭和40年から平成7年まで、あまり大きな変化は見られず、40t/年前後である。果実Bでは、昭和40年代半ばに100t/年以上の施肥がなされたが、平成7年度現在、68tまで減少している。

6-3 施肥による窒素量

総窒素施肥量の最高値は、昭和40年の260tであり、この当時、多量の窒素施肥が行われていたことが伺える。しかし、現在では陸稲・麦類はほとんど栽培されておらず、また減反や圃転などにより水田面積が減少していること、さらには、果樹Bの栽培面積の減少などから、施肥による窒素量も減少している。

7 総窒素排出量

全ての統計が得られた昭和45年以後について比較すると、昭和45年から60年代まで、家畜による窒素排出量が全体の約4割を占めており、また、施肥及び生活による窒素排出量はほぼ等しく、それぞれ約3割を占めている。

総窒素量は、昭和53年に736t/年と最高を示したが、平成7年度現在、559t/年まで減少している。これは、昭和53年当時の3/4に等しい。これは家畜による窒素量の減少もさることながら、大部分は施肥による窒素量の減少によるものである。

8 各項目とNO₃⁻-N濃度分布との比較

A市における窒素量は、統計が得られた昭和45年から生活排水、畜産、施肥系がほぼ等しい量で発生しており、その比はあまり変化していない。そのためこの3つの系について、NO₃⁻-N高濃度地域と比較することにより、汚染との関わりを考えた。

8-1 生活排水系

平成元年の市街地分布状況²⁰⁾をNO₃⁻-N濃度分布とともに図3に示した。市街地は、市北西部を中心に市西部の海岸沿いに発達している。市街地とNO₃⁻-N濃度分布に重なる部分はなく、このため生活排水によるNO₃⁻-N汚染であるとは考えにくい。

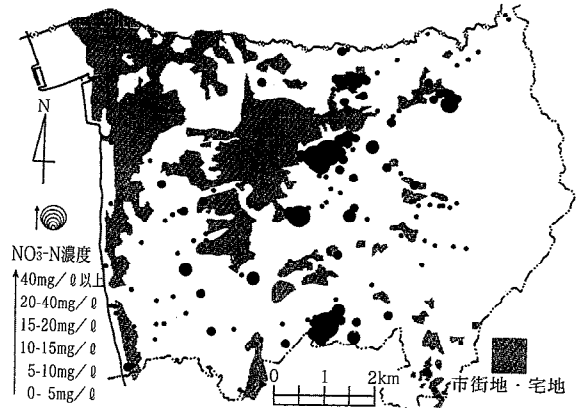


図3 市街地分布とNO₃⁻-N濃度分布

8-2 畜産系

A市の昭和50年代から現在にかけての各畜産農家の分布状況をNO₃⁻-N濃度分布とともに図4に示した。市北西部には全く畜産農家は見られず、また市西部の海岸沿いの地域にもあまり多くない。さらに、市東部のT岳山麓地帯にも少なく、大部分が市中央部に集中していることが分かる。畜舎集中地域とNO₃⁻-N高濃度地域が重なることから、畜舎排水などによるNO₃⁻-N汚染の可能性が示唆される。

8-3 施肥系

まず、陸稲及び麦類については、栽培が盛んであった昭和30年代の栽培地域に関する資料がほとんど手に入らなかった。また、調査地域の地下水の年代に関するデータが無いため、昭和30年代前半にピークを迎えた陸稲及び麦類の栽培とNO₃⁻-N汚染との関連を探ることは不可能であった。ただ、推測の域を脱しえないが、昭和45年からはほとんど栽培されていない陸稲

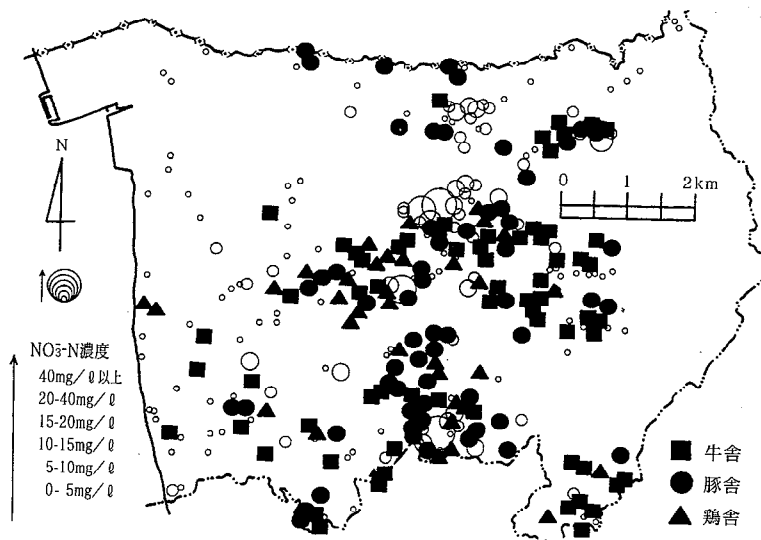


図4 畜舎分布とNO₃⁻-N濃度分布

及び麦類への施肥が、既に30年近くを経過した現在の地下水汚染、特に浅井戸の汚染に大きく影響を及ぼしているとは考えにくい。

現在の水田の分布²⁰⁾を図5に示した。水田地域の大部分は、4つの主要河川流域を中心に広がっており、NO₃⁻-N濃度の高い地域と水田地域とは関連が小さい。このことは、A市におけるNO₃⁻-N汚染が、水田からの汚染である可能性が低いことを意味している。次に、現在の果樹園の分布²⁰⁾を図6に示した。果樹園は市中央部及び南西部に集中し、一部、市東部のT岳山麓まで広がっている。NO₃⁻-N濃度の高い井戸が集中する地域に果樹園集中地域が広がっており、その関連が考えられる。

以上の結果から、A市におけるNO₃⁻-Nによる地下水汚染は、施肥系（特に果樹園）及び家畜系からの窒素排出（負荷）との関連が高いことが示された。しかしながら、この試算した窒素量、及び各排出系の分布とNO₃⁻-N濃度の高い井戸が集中する地域との関連が、そのまま単純に地下水汚染の要因であることを示しているわけではないが、窒素排出量が大きいほど、環境へ負荷をかけ、汚染を引き起こす可能性が高い。

ま と め

A市全体の窒素発生量を算出することにより地下水汚染への寄与の大きさを推測した。その結果、生活排水、畜産、施肥の3つの系が残された。この3つの排出系の分布と地下水中のNO₃⁻-N濃度分布とを比較することによって次のことが明らかとなった。

1) 市街地と地下水のNO₃⁻-N濃度の高い地域とは一致しておらず、生活排水系と地下水中のNO₃⁻-N



図5 水田の分布とNO₃⁻-N濃度分布

との関連は小さいものと考えられる。

2) 畜舎の分布と地下水のNO₃⁻-N濃度高い地点とは良く一致した。

3) 施肥では、陸稲及び麦類は、現在ほとんど栽培されておらず、また、水稻の場合は栽培地域が地下水中のNO₃⁻-N濃度が高い地域と関連が小さかったため、これらへの施肥による影響は小さいものと考えられる。

4) NO₃⁻-N濃度の高い井戸が集中する地域と果実の栽培地域は合致しており、その関連が考えられる。

最後に、施肥系、家畜系のいずれが主要因であるか、汚染源を特定するには、モニタリング調査における地下水質の把握及び窒素同位対比（δ¹⁵N値）の測定が必要である。その測定結果については、次報にて述べることにする²⁰⁾。

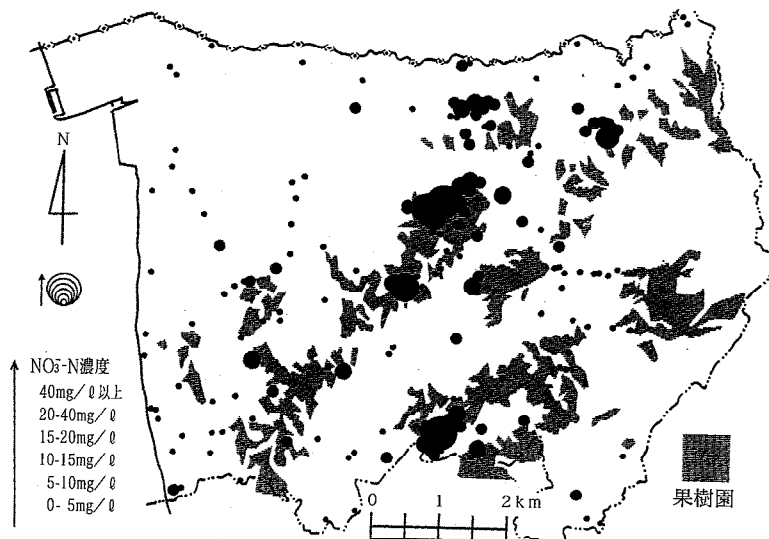


図6 果樹園の分布とNO₃⁻-N濃度分布

文 献

- 1) 熊本県環境公害部環境保全課：環境対策特別委員会報告 (1995).
- 2) 熊本県環境公害部環境保全課：平成7年度環境庁委託業務結果報告書 (1996).
- 3) 小笹康人, 廣畑昌章, 吉永敏之, 福留清秀, 松岡良三：熊本県保健環境科学研究所報, **25**, 35 (1995).
- 4) 廣畑昌章, 松崎達哉, 藤田一城, 小笹康人, 松岡良三：熊本県保健環境科学研究所報, **26**, 59 (1996).
- 5) 廣畑昌章, 松崎達哉, 藤田一城, 小笹康人, 松岡良三：熊本県保健環境科学研究所報, **26**, 86 (1996).
- 6) 廣畑昌章, 松崎達哉, 藤田一城, 松下 裕, 松岡良三：熊本県保健環境科学研究所報, **27**, 63 (1997).
- 7) 熊本県企画開発部水資源対策室：平成2年度玉名・有明地域地下水基礎調査報告書 (1991).
- 8) 熊本県環境公害部水保全対策室：平成8年度玉名・有明地域地下水流動調査業務報告書 (1997).
- 9) 熊本県企画開発部統計調査課：平成7年度熊本県勢要覧 (1996).
- 10) 環境庁水質保全局水質管理課・土壌農薬課(監修, 平田健正 編著)：“土壌・地下水汚染と対策”, p.131 (1996), ((社)日本環境測定分析協会).
- 11) 九州農政局統計情報部：熊本農林水産統計年報.
- 12) 九州農政局統計情報部：園芸工芸作物・養蚕市町村別統計 熊本県.
- 13) 熊本県・熊本市：平成6年度熊本地域地下水総合調査報告書 (1995).
- 14) 國松孝夫・村岡浩爾：“河川汚濁のモニタリング解析”, p.13 (1989), (技法堂出版).
- 15) 羽賀清典：用水と廃水, **35**, 919 (1993).
- 16) 農水省農産園芸局農産課監修：“土壌改良と資材”, p.183-189.
- 17) 昭和42年熊本県農業試験場調査結果.
- 18) 玉名農業協同組合：平成9年度果実A耕種基準.
- 19) 玉名農業協同組合：平成9年度果実B施肥・防除基準.
- 20) 熊本県環境公害部：熊本県環境基本計画環境特性図(地図集), (1995).
- 21) 廣畑昌章, 松崎達哉, 藤田一城, 松下 裕, 松岡良三：熊本県保健環境科学研究所報, **27**, 77 (1997).

8) A市地下水の硝酸性窒素汚染機構について (第2報)

—地下水質及び窒素同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ 値) による汚染源の推定—

廣畑 昌章 松崎 達哉* 藤田 一城 松下 裕 松岡 良三

要 旨

平成8年度に県北部A市の硝酸性窒素による地下水汚染の機構解明のため、地下水質のモニタリング調査を行った。地下水中の硝酸性窒素濃度と窒素同位体比との散布図から汚染要因を2群に分類し、第I群は化学肥料の溶脱と生活排水及び畜舎排水等による複合汚染、第II群は化学肥料の溶脱による汚染であることが示唆された。

キーワード：地下水質, 硝酸性窒素, 地下水汚染, 窒素同位体比, 糞便性大腸菌

はじめに

近年、全国的に硝酸性窒素 (以下、 NO_3^- -N と略) による地下水汚染が深刻化する中で、県内の地下水においても NO_3^- -Nによる汚染が確認されたことから、本県では、平成7年度から、「 NO_3^- -Nによる地下水汚染対策検討調査」を行っている。平成7年度は、県北部に位置するU町をモデル地区として、汚染機構解明調査を行った¹⁾。

平成8年度は、同じく本県北部に位置するA市において、「 NO_3^- -Nによる地下水汚染機構解明調査」を行い、窒素供給源として考えられている6つの系について、それぞれ窒素排出量を試算し、汚染源としての可能性を探った²⁾。その結果、汚染源として畜産系及び果樹への施肥が考えられた。

そこで、 NO_3^- -N濃度が高かった地域に位置する22地点の井戸についてモニタリング調査を行い、汚染源の推定を行ったので報告する。

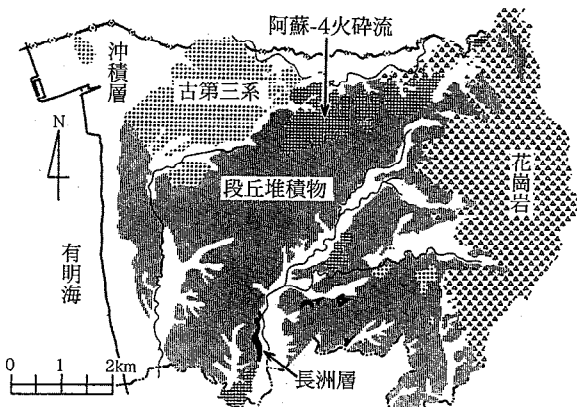


図1 A市の地質図

調査方法

1 地質

A市では以下の5つの地質³⁾が見られる。地質図を図1に示した。

1-1 花崗岩類

西南日本内帯の領家帯に属し、中生代白亜紀に貫入した花崗岩類である。A市東部一帯の山地を形成する。一般に、粗粒黒雲母角閃石花崗岩からなり、地表面は風化してマサ土になっている。この部分には地下水を貯留することが多いが、新鮮な部分では割れ目の発達が少ない緻密な岩盤であるため、水理地質としては難透水性基盤となっている。

1-2 古第三系層

A市北西部の丘陵地に広く分布し、砂岩と泥岩または砂岩とシルト岩の互層からなる。この層は一部に石炭を夾在している。北東から南東に向かって深度を増し、海岸線ではGL-100m程度の深度に分布する。本層もまた、水理地質としては難透水性基盤となっている。

1-3 段丘堆積物 (洪積層)

花崗岩類や古第三系層の上位には、砂礫やシルトなど様々な堆積物からなる段丘堆積物が重なる。A市一帯を構成する段丘堆積物は、4つの段丘面を形成すると言われている。下位より高位段丘面を形成する府本層 (礫層)、中位段丘面を形成する長洲層 (海成粘土層) と赤田層 (礫層)、中位段丘面IIを形成する八女粘土層 (粘土層)、そして低位段丘面を形成する岱明層 (粗粒砂層または砂礫層) と重なっている。さらに、これら段丘堆積物を覆って、赤褐色ロームが分布する。このように段丘堆積物は層序学的にみると6層に区分される。

水理地質学的にはこれらの段丘堆積物は上位よりD₁層 (砂礫主体)、D₂層 (粘土層主体)、D₃層 (砂礫

* 現熊本県環境生活部環境保全課

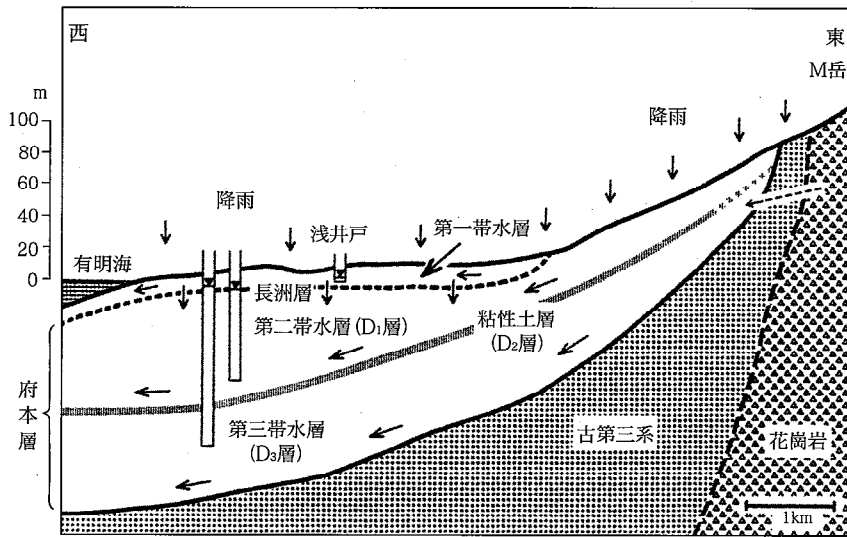


図2 A市の帯水層区分

主体)の3層に大別され、砂礫からなるD₁層及びD₃層が主要な帯水層となっている。

1-4 阿蘇-4 火砕流堆積物 (黒色土)

腐植土を混在する沖積火山灰からなる。

1-5 沖積層

海岸及び河川沿いに薄く分布する。この層は河川中～上流では、砂または砂礫層からなり自由地下水の帯水層を形成している。沖積低地における浅井戸は、この砂礫主体の地層を帯水層にしている。一方、河川下流域では、海成粘土主体の地層となり難透水層となっている。

2 帯水層区分

図2に帯水層の構成模式図を示した。調査地域には2つの良好な帯水層 (D₁層及びD₃層)が存在し、花崗岩類及び古第三系層を容水基盤としている。その他、難透水性の海成粘土からなる長洲層が正確な分布位置は不明であるが、地表付近に存在し、地表と長洲層の間に帯水層を形成している³⁾。

調査方法

モニタリング調査地域として、特にNO₃-N濃度の高い市中央部3地区を選定し、そこに分布するNO₃-N濃度が高い井戸を中心に22井戸をモニタリング調査井戸として選定した。図3に調査地点を示した。

調査項目及び測定方法

1 水質分析

pHはガラス電極法、電気伝導度 (EC) はECメーターで測定した。HCO₃⁻を除く主要無機イオン成分

はイオンクロマトグラフ法、HCO₃⁻はpH4.8アルカリ度として定量した。また、窒素同位体比 (δ¹⁵N値)は質量分析法、糞便性大腸菌個数はM-FC法により測定した。

測定回数はpH、EC及び主要無機イオン成分については平成8年5月～平成9年2月の毎月計10回、δ¹⁵N値及び糞便性大腸菌個数については平成8年9月及び平成9年2月の年2回とした。

2 窒素同位体比 (δ¹⁵N値)について

地下水中のNO₃⁻-Nの供給源あるいは汚染源は、多種多様であり、複合していることが多い。このため汚染源を特定あるいは同定し、それぞれの寄与率を算定することが必要である。

この汚染源を特定する方法として、窒素安定同位体 (¹⁵N)の自然存在比を利用する⁴⁾。窒素には¹⁴Nと¹⁵Nの二つの同位体が存在し、その大気中の存在比は99.635%と0.365%でほぼ一定であるが、物質により変化する。二つの同位体の比は、空気中の窒素の同位体比を基準として、δ値として千分率 (%)で次のように表される。

$$\delta^{15}\text{N値}(\%) = [(R_{\text{Sample}}/R_{\text{Air}}) - 1] \times 1000$$

ここで、R=¹⁵N/¹⁴Nである。このδ¹⁵N値は、化学肥料や家畜舎の排水、家庭排水などの窒素供給源では、ほぼ一定の値をとるために、供給源の同定が可能といわれている。一般にδ¹⁵N値は表1のように報告されている。また、平成7年度の調査値を併記した。

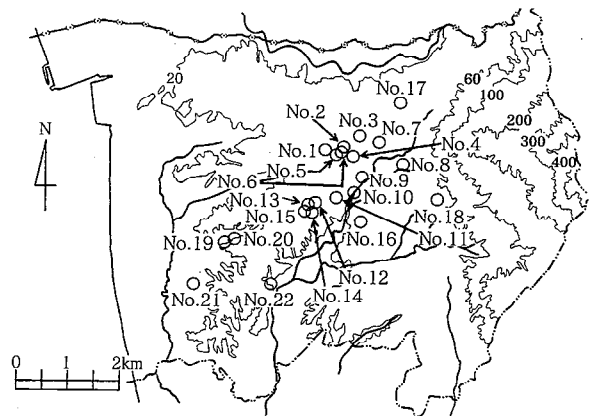


図3 モニタリング調査地点

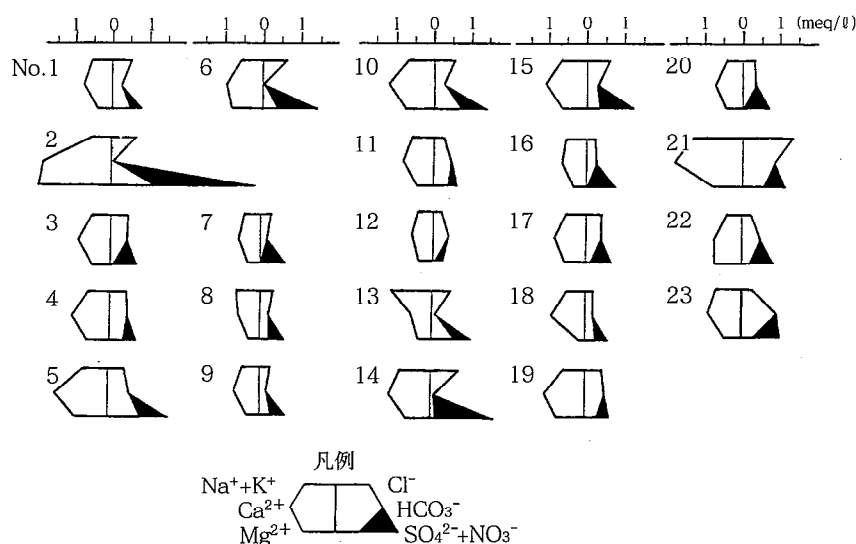


図4 各調査地点の9月調査時のヘキサダイアグラム

次に、モニタリング調査地点の地下水質の例として、9月調査時の地下水質をヘキサダイアグラムで表し、図4に示した。調査22地点のうち17地点がCa²⁺-SO₄²⁻、NO₃⁻型を示した。その17地点についても陰イオンについて注目すると、表2のように分類できる。

その他5地点については、No. 2はMg²⁺-SO₄²⁻、NO₃⁻型、No. 7及びNo. 13はNa⁺-SO₄²⁻、NO₃⁻型を、No. 12はCa²⁺-HCO₃⁻型、No. 21はCa²⁺-Cl⁻型という水質を示した。

表1 窒素供給源別のδ¹⁵N値

供給源	文献値 (‰) ⁴⁾	県調査値 (‰) ¹⁾
降雨	-8~2	-
化学肥料	-7.4~6.8	-4.1
家畜糞尿	10~22	39.7
生活排水	11.3~17	15.0

表2 Ca²⁺-SO₄²⁻、NO₃⁻型17地点の陰イオンによる分類

分類	数	地点
Cl ⁻ >HCO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻	6	No. 3, 6, 8, 14, 15, 20
HCO ₃ ⁻ >Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻	6	No. 4, 11, 16, 17, 19, 22
SO ₄ ²⁻ >Cl ⁻ 、HCO ₃ ⁻	2	No. 5, 18
SO ₄ ²⁻ =Cl ⁻ >HCO ₃ ⁻	3	No. 1, 9, 10

結果及び考察

1 水質調査結果

調査した全ての地点でNO₃⁻-N及びNH₄⁺-Nは検出されなかった。

各項目の平均値に注目すると、調査地域のpHの平均値は6.14であり、植木ら⁵⁾が県内の地下水2,282試料について報告したpHの平均値6.75に比較して低い。

しかし、A市のみの試料60地点についての平均値6.11とほぼ同じ値となった。また、水温は平均18.1℃と県内の他の市町村に比較して高い。

NO₃⁻-Nは、全調査地点の平均濃度が9.87mg/lとかなり高濃度であった。NO₃⁻-N濃度の平均が飲用基準の10mg/lを超えたのは22地点中7地点であり、このうち年間通しての調査で常に10mg/lを超過していたのは6地点であった。また、最高濃度はNo. 2における36.15mg/lである。

また、残り22地点中10地点についてはNO₃⁻-Nが検出されたものの、全て10mg/l以下で平均5.61mg/lであった。NO₃⁻-Nが最も少なかったのはNo. 12で、平均3.27mg/lである。

水質変化については、No. 17及びNo. 18の2地点を除き、各地点とも年間通してあまり大きな変化を示さず、安定した水質を示すことが分かった。

No. 17及び18の2地点は、6、7月にNO₃⁻-N濃度が大きくなる傾向が見られた。すなわち、No. 17では6、7月以外の平均NO₃⁻-N濃度が9.94mg/lであるのに対し、6、7月の平均NO₃⁻-N濃度は15.85mg/lと1.6倍の濃度である。またNo. 18では6、7月以外の平均NO₃⁻-N濃度が3.21mg/lであるのに対し、6、7月の平均NO₃⁻-N濃度は10.75mg/lと3.4倍の濃度である。

図5にNo. 17及び18のヘキサダイアグラムを示した。双方ともに6、7月に大きな水質変化を示してい

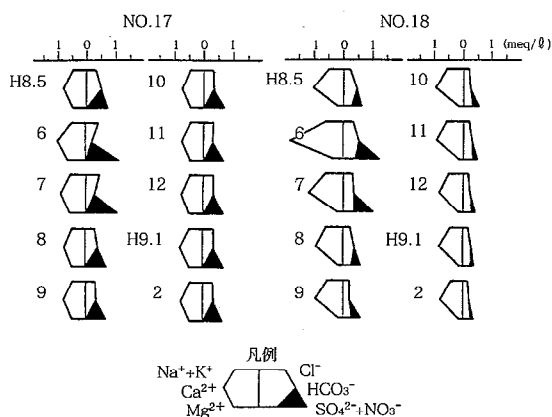


図5 No. 17及び18のヘキサダイアグラム

るが、その変化の内容は大きく異なっていた。すなわち、No. 17では溶存成分総量に大きな変化はなく、 HCO_3^- の減少分だけ NO_3^- が増加するという特徴を持っている。しかし、No. 18では溶存成分の増加が見られ、特に Ca^{2+} 及び NO_3^- の増加が顕著であり、ECが182 $\mu\text{S}/\text{cm}$ から262 $\mu\text{S}/\text{cm}$ へと増加している。

このような水質変化を示した理由の1つとして、大きな水質変化を示したのが梅雨の時期に当たることから、降雨量との関連が考えられる。すなわち、降雨量の増加にともない、異なる水質を持つ地下水の流入があったものと解釈した。

2 取水帯水層と水質との比較

先述したように、A市周辺には3つの帯水層が存在するが、調査したいくつかの地点の取水帯水層は、表3のように考えられる。

表3 井戸深度及び予想される取水帯水層

No.	井戸深度	取水帯水層	平均 NO_3^- -N 濃度 (mg/l)
2	13m		36.15
6	15m	第一帯水層	17.60
13	15m		7.31
11	58m	第三帯水層	3.82
12	70m		3.27
5	60m	第二帯水層	10.89
10	33m	または第一&	7.86
14	40m	第二帯水層	20.86
15	56m	両方	13.62

No. 12, 13, 14 及び 15 の4地点は距離にして直径約200mの円内にある。しかし、井戸深度はそれぞれ大きく異なっている。No. 12 及び 13 については、井戸深度及びストレーナの位置から、それぞれ第三及び第一帯水層からの取水、また、No. 14 及び 15 については、No. 12 及び 13 の2地点とは水質が大きく異なっており、井戸深度から、第二帯水層または第一及び第二帯水層両方からの取水と思われる。

また、上述した4地点の近くに位置する No. 11 のヘキサダイアグラムは No. 12 のそれに類似しており、井戸深度も No. 12 のそれに近く、さらに NO_3^- -N濃度も3.82mg/l とほぼ等しいことから、同じく第三帯水層からの取水であると考えられる。

逆に、上述の5地点のより東側に位置する No. 10 のヘキサダイアグラムは No. 14 及び No. 15 のそれに類似しており、井戸深度も No. 14 のそれにほぼ等しい。さらに、 NO_3^- -N濃度も7.86mg/l と、No. 12 及び 11 よりも高濃度であることから、第二帯水層または

第一及び第二帯水層両方からの取水であると考えられる。

今回調査した地点の中で NO_3^- -N濃度が最高を示した No. 2 については、他の調査地点よりも EC が大きく平均512 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。さらに pH についても5.56と飲用基準の5.8~8.6よりも低い値を示した。そのため、No. 2 のヘキサダイアグラムは、ヒドロ炭酸イオンがほとんど含まれないという特徴がある。また、No. 2 に比較してイオン成分が少ないながらも、No. 6 も、No. 2 同様、ヒドロ炭酸イオンがほとんど含まれないという特徴を示した。これら2井戸は、掘り抜き井戸であり、井戸深度も13m及び15mと浅いことから、第一帯水層からの取水であると考えられる。

一方、No. 2 及び 6 のすぐそばに位置する No. 5 については、これら2井戸同様、 NO_3^- -N濃度が高いという特徴があるものの、井戸深度が60mと深く、ヒドロ炭酸イオン濃度もNo. 2 及び 6 ほどは低くない。しかも、ヘキサダイアグラムの形状が若干異なることから、第二帯水層または第一及び第二帯水層両方からの取水であると考えられる。

なお、No. 2, 5 及び 6 の西側に位置する No. 1, 逆に東側に位置する No. 4 ではヘキサダイアグラムの形状もそれぞれ異なっており、 NO_3^- -N濃度も低かった。

以上のことから、この地区の井戸の水質の違い、特に NO_3^- -N濃度の違いは帯水層の違いに起因すると考えられる。すなわち、第一帯水層及び第二帯水層に汚染が見られるのに対し、第三帯水層までは汚染が進行していないものと考えられる。特に、掘り抜きの浅井戸には、より高濃度の NO_3^- -Nが含まれていることから、この地区の NO_3^- -Nが他から流入してきたものではなく、地表からの浸透によるものであることを意味している。

3 $\delta^{15}\text{N}$ 値測定結果

次に、 NO_3^- -N濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値との散布図を図6に示す。

水質が季節によって大きな変化を示す No. 18 及び 17 の2地点を除き、各地点とも $\delta^{15}\text{N}$ 値は、9月と2月でその差が1以下と変化は小さかった。

全国各地の試験地で観測された $\delta^{15}\text{N}$ 値と NO_3^- -N濃度との関係をまとめた結果⁴⁾によれば、 $\delta^{15}\text{N}$ 値7~8%程度を無機化学肥料と生活排水や有機肥料を見分ける目安としている。そこで図6では、8%を基準として次のように大きく2群に分類した。第I群には No. 2 及び 4 の2地点、第II群には残りの20地点が含まれた。

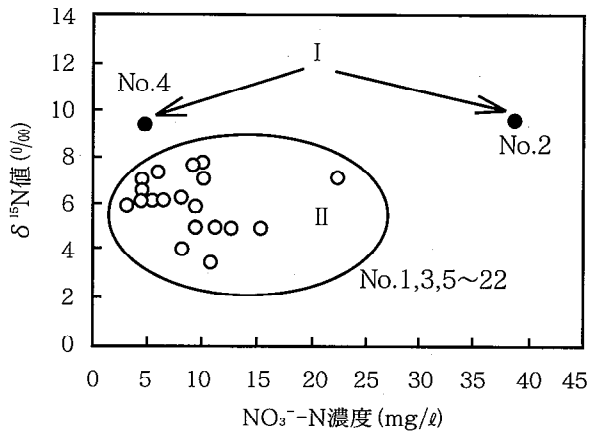


図6 NO₃⁻-N と濃度 δ¹⁵N 値との散布図

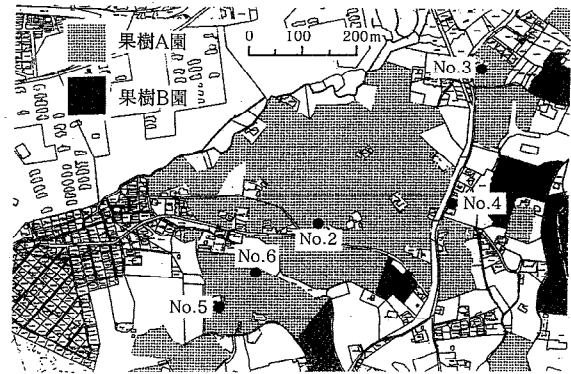


図7 No. 3, 5及び6周辺の土地利用状況

糞便性大腸菌個数については22地点中7地点の井戸から検出され、ほぼ3割という高い検出率であった。まず、第I群のNo. 2及び4では、共に糞便性大腸菌が検出された。次に、第II群は地点毎に大きく異なった。No. 5, 6, 9, 13及び15では糞便性大腸菌が検出され、その他の地点では検出されなかった。

4 汚染機構

前報では、窒素排出量の試算結果及び各汚染源分布とNO₃⁻-N濃度分布との比較から、家畜系及び果樹への施肥が、汚染源として可能性が高いことを示した。そこで、図6の散布図における分類に基づき汚染機構について考察し、汚染源の絞り込みを行った。

まず、調査地点22地点中、20地点が含まれる第II群に注目する。δ¹⁵N値が8‰以下の範囲にある。季節変化の大きいNo. 17及び18を除けば、第II群中、最高を示したのはNo. 19の7.7、最低はNo. 22の2月の3.2であり、δ¹⁵N値の平均は5.82‰であった。このことから、第II群の20地点のNO₃⁻-Nは、δ¹⁵N値の小さい窒素分の供給による汚染、例えば化学肥料等による汚染であると考えられる。

ここで、第II群に含まれる地点のいくつかについて、周辺の土地利用に注目する。まず、図7にNo. 3, 5及び6周辺の土地利用状況を示した。

大部分が果樹A園であり、所々に果樹B園が点在する状況である。この地域は果樹A栽培の盛んなA市の中でも、最も果樹A園の集中する地域の一つである。

また、No. 11~15の周辺の土地利用状況についても、上述した3地点同様、大部分が果樹A園であり、所々に果樹B園が点在する状況である。この地域もまた、果樹A栽培の盛んなA市の中でも果樹A園の広がる地域の一つである。

以上のことから、このこれら8地点については、周辺の果樹A園に散布された化学肥料の溶脱の影響に

よるものと考えられる。

次に、第I群では、δ¹⁵N値がNo. 2では9.6‰、No. 4では9.4‰と第II群よりも高い値を示した。この2地点は、図7に示すように、No. 3, 5及び6に近く、周辺の土地利用状況は果樹A園である。

No. 2の場合、NO₃⁻-N濃度が平均36.15mg/lと他の地点に比較して、非常に大きいという特徴がある。かなり以前から、付近の果樹園に大量のし尿の投入がなされていたこと、井戸深度が13mと浅いことを考慮すると、No. 2では糞便性大腸菌が検出されたことから、大量に投棄されているし尿の影響によるものと考えられる。

No. 4では、No. 2と同じく糞便性大腸菌が検出された。家の裏手に牛舎があることから、そこからのし尿の影響、あるいは生活排水の影響と考えられる。

しかし、この2地点のδ¹⁵N値9.6‰及び9.4‰は、他の地域¹⁾における、畜舎排水及び生活排水による汚染と考えられた地点でのδ¹⁵Nの平均値、10.6‰及び11.7‰よりも小さい値である。そのため、周辺の果樹A園からの化学肥料の溶脱による影響と、し尿あるいは生活排水等の影響とが加わった、複合的な汚染と推察される。

5 相関係数

一般に、NO₃⁻-N汚染が、化学肥料の中でも、特に硫酸(硫酸アンモニウム)に起因する場合、NO₃⁻-N濃度とSO₄²⁻濃度との相関が高いことが知られ、また、土壤の酸性化を防ぐために、石灰成分等を施すため、Ca²⁺濃度との相関が高いことも知られている⁴⁾。そのため、各項目間の相関を見ることにより、汚染源を推定することが可能である。

表4に9月調査時の各項目間の相関係数を示した。ECは、pH及びHCO₃⁻を除く他の項目と非常に高い相関を示した。また、Mg²⁺とCa²⁺及びNO₃⁻-N、Cl⁻とMg²⁺及びCa²⁺とで高い相関が見られた。しかし、

表4 各項目間の相関係数(9月調査)

	pH	EC	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻
pH	—	-0.26	-0.20	0.07	-0.13	-0.29	0.76	-0.19	-0.49	-0.32
EC		—	0.40	0.59	0.96	0.84	0.16	0.81	0.68	0.74
Na ⁺			—	0.38	0.25	0.01	0.09	0.64	0.01	0.31
K ⁺				—	0.63	0.19	0.49	0.73	0.05	0.27
Ca ²⁺					—	0.80	0.28	0.75	0.58	0.72
Mg ²⁺						—	-0.03	0.48	0.82	0.72
HCO ₃ ⁻							—	0.25	-0.44	-0.04
Cl ⁻								—	0.37	0.44
NO ₃ ⁻ -N									—	0.46
SO ₄ ²⁻										—

n=22, r=0.537 (p<0.01), r=0.423 (p<0.05)

上述した NO₃⁻-N と SO₄²⁻ とでは 0.46, NO₃⁻-N と Ca²⁺ とでは 0.58 と、さほど高い相関は示さなかった。

NO₃⁻-N 濃度が比較的高い、No. 3, 7, 16 及び 17 では、SO₄²⁻ がほとんど含まれていないなど、NO₃⁻-N と SO₄²⁻ と関連は小さく、この傾向は、No. 20 にも当てはまる。これらのことから、NO₃⁻-N 汚染が化学肥料の中でも硫酸の施肥に起因するものとは考えにくい。

以前から、果樹 A への施肥は尿素中心であり、現在では有機肥料中心の施肥に移行しつつあることから、硫酸はほとんど使用されていない。このため、NO₃⁻-N と SO₄²⁻ とに相関が低かったものと解釈される。これらのことから、地下水中の NO₃⁻-N が、尿素など、化学肥料の中でも硫酸以外の施肥に起因していると考えられる。

ま と め

NO₃⁻-N 濃度の高い井戸の集中する地域の井戸 22 地点をモニタリング調査地点に選定し、地下水質調査を行った。その結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 梅雨の時期に大きく水質変動を示した No. 17 及び 18 の 2 地点を除き、地下水質は一年を通じて安定していた。
- 2) 第三帯水層からの取水と考えられる井戸では、NO₃⁻-N 濃度が低い傾向が見られた。
- 3) NO₃⁻-N 濃度と δ¹⁵N 値の散布図において、調査地点を 2 群に分類した。第 I 群には 2 地点が含まれたが、近辺の果樹への施肥に、畜舎排水あるいは生

活排水の影響及びし尿散布の影響が加わった複合汚染の可能性が示唆された。第 II 群では、近辺の土地利用が果樹園であることに加えて、δ¹⁵N 値が低い値を示したことなどから、果樹への施肥の影響と考えられた。

4) 調査 22 地点中 20 地点が、第 II 群に含ま

れることから、A 市の NO₃⁻-N による地下水汚染は、果樹への施肥、特に化学肥料による汚染と考えられた。

5) 地下水中の NO₃⁻-N と SO₄²⁻ との相関が小さかったことから、化学肥料の中でも硫酸以外の施肥による汚染と考えられる。

謝 辞

最後に、本調査において協力頂いた A 市役所の環境保全課環境保護係の方々並びに井戸所有者の方々に深く感謝致します。

文 献

- 1) 廣畑昌章, 松崎達哉, 藤田一城, 小笹康人, 松岡良三: 熊本県保健環境科学研究所報, 26, 59 (1996).
- 2) 廣畑昌章, 松崎達哉, 藤田一城, 松下 裕, 松岡良三: 熊本県保健環境科学研究所報, 27, 63 (1997).
- 3) 熊本県環境公害部水保全対策室: 平成 8 年度玉名・有明地域地下水流動調査業務報告書 (1997).
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課・土壌農薬課(監修, 平田健正 編著): “土壌・地下水汚染と対策”, p.131 (1996), ((社)日本環境測定分析協会).
- 5) 植木肇, 小笹康人, 森山秀樹: 熊本県保健環境科学研究所報, 24, 36 (1994).

3.3 資料

1) インフルエンザの流行調査 (平成9年度)

西村 浩一 荒平 雄二 甲木 和子

はじめに

本年度のインフルエンザの全国における集団発生は、平成9年10月から平成10年3月までで24,755施設、患者数1,274,487名であり、昨年と比較すると約97万人の患者数増加があった^{1,2)}。

一方、本県においては、平成10年1月16日に集団発生の初発があり、平成10年3月までに346施設、27,609名の患者が報告された。本年度は平成に入って一番大きな流行となった。

県下の流行状況を把握するため集団発生状況、患者の咽頭ぬぐい液からのウイルス分離・同定及び血清抗体価の調査を実施したので、その概要を報告する。

材料及び方法

1 ウイルス分離・同定

集団発生施設の患者の咽頭ぬぐい液を各保健所に採取してもらい、本所においてMDCK細胞を用いてウイルス分離を行った。分離された株については、国立感染症研究所(以下、感染研と略す)から分与された抗血清を用いて同定した。

2 血清抗体価の測定

咽頭ぬぐい液を採取した患者から急性期及び回復期に採血し、これらのペア血清について感染研分与の抗原を用いてHI抗体価を測定した。

結果及び考察

本年度は、平成10年1月16日に八代市の小学校から最初のインフルエンザ流行による学級閉鎖の届出があった。休校及び学年・学級閉鎖数は平成10年の第6週(2月9日~15日)がピークとなった。本県における集団発生状況及び週ごとの集団発生患者数を表1及び図1にそれぞれ示した。

集団発生による患者は、平成10年第3週(1月19日~25日)から増加しはじめ3週後の第6週にピークを迎えた。その後、第10週(3月8日~14日)までは患者発生が認められたが、第11週目からは患者発生がなく流行が終息したと考えられた。

集団発生校8校の罹患者咽頭ぬぐい液からのウイル

表1 集団発生状況

	休校数	学年閉鎖数	学級閉鎖数	患者数
幼稚園	2		1	84
小学校	61	98	128	22,158
中学校	14	17	24	5,345
その他		1		22
合計	77	116	153	27,609

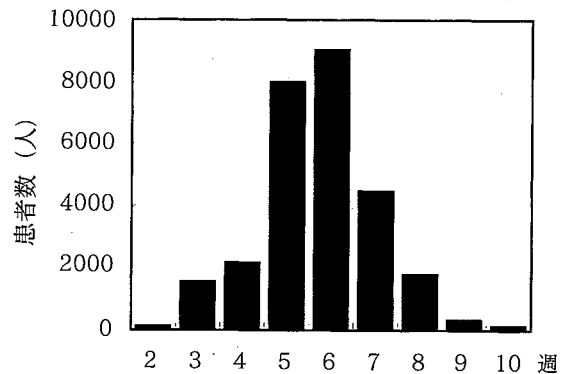


図1 集団発生による患者数

ス分離・同定及び血清抗体価の検査結果を表2に示した。

患者の咽頭ぬぐい液34検体から8株のウイルスが分離され、感染研分与の抗血清を用いて同定を行った結果、8株ともA/香港型(H3N2)であった。さらに、33名のペア血清のHI抗体価を感染研から分与されたウイルス抗原A/北京/262/95、A/武漢/359/95、B/三重/1/93、B/広東/05/94を用いて測定した結果、12名がA/香港型(H3N2)株に対して有意の抗体上昇を示した。

また、集団発生以外で、サーベイランス検査定点から平成10年1月初旬より3月までに依頼された検体からA/香港型(H3N2)50株が分離された。

これらのことから、本県における本年度のインフルエンザシーズン(平成9年度冬期)における流行は、A/香港型(H3N2)であったと考えられた。

また、平成9年12月から平成10年3月までに発生し

表2 集団発生患者からのウイルス分離・同定及び抗体検査結果

検体採取日	発生場所	ウイルス分離		抗体検査
		分離数/検体数	分離ウイルス	抗体上昇数/検体数
平成10年1月19日	八代市	3/5	A/香港型	3/4
平成10年1月22日	南関町	0/4		1/4
平成10年1月23日	熊本市	2/3	A/香港型	2/3
平成10年1月27日	豊野村	0/4		0/4
平成10年2月2日	御船町	1/3	A/香港型	2/3
平成10年2月2日	一の宮町	2/5	A/香港型	4/5
平成10年2月4日	芦北町	0/5		0/5
平成10年2月5日	御所浦町	0/5		0/5
合計		8/34		12/33

た脳症及び脳炎の患者7名分の検体（咽頭ぬぐい液7検体，髄液4検体，便2検体）を検査したところ，咽頭ぬぐい液から4株のA/香港型が分離され，インフルエンザウイルスが脳症の原因であった可能性が示唆された。

これ以外に，サーベイランス検査定点から平成9年4月及び5月に依頼された検体からB型インフルエンザウイルスが11株分離された。

文 献

- 1) 厚生省：インフルエンザ様疾患発生報告，第23報，(1997)。
- 2) 厚生省：インフルエンザ様疾患発生報告，第20報，(1998)。

2) 日本脳炎調査 (1997年度)

松井 真 西村 浩一 荒平 雄二 甲木 和子

はじめに

日本脳炎の予防対策として、1997年度に実施した調査の結果について報告する。

調査方法及び結果

1 豚の HI 抗体の測定

7月初旬～8月下旬にかけて毎週1回、熊本県産の日本脳炎ワクチン非接種豚と接種豚の各々10頭を採血し、伝染病流行予測調査検査術式により HI 抗体を測

定した。

測定結果を図1及び表1、2に示した。

2 コガタアカイエカの捕獲

6月初旬～9月中旬にかけて毎週1回、午後7時から翌朝午前7時までライトトラップを熊本市南部の豚舎に設置した(委託)。捕獲した蚊を選別し、計数した。捕獲数を図2に、年度別推移を表3に示した。なお、数字がない日は、ライトトラップが作動していなかった。

表1 豚の HI 抗体保有状況 (ワクチン非接種豚)

採血 月日	検査 頭数	HI 抗体価								陽性率 (%)	2 ME感受性 陽性率(%)
		<10	10	20	40	80	160	320	640≤		
7/ 9	10	10								0.0	
7/16	10	9	1	0	0	0	0	0	0	10.0	
7/23	10	8	2	0	0	0	0	0	0	20.0	
7/31	10	5	3	2	0	0	0	0	0	50.0	
8/ 6	10	4	4	1	0	0	1	0	0	60.0	100.0
8/13	10	6	4	0	0	0	0	0	0	40.0	
8/20	10	7	3	0	0	0	0	0	0	30.0	
8/27	10	6	2	0	0	0	0	1	1	40.0	100.0

表2 豚の HI 抗体保有状況 (ワクチン接種豚)

採血 月日	検査 頭数	HI 抗体価								陽性率 (%)	2 ME感受性 陽性率(%)
		<10	10	20	40	80	160	320	640≤		
7/ 9	0										
7/16	10	6	4	0	0	0	0	0	0	40.0	
7/23	10	5	5	0	0	0	0	0	0	50.0	
7/31	10	1	2	4	3	0	0	0	0	90.0	0.0
8/ 6	10	3	3	3	1	0	0	0	0	70.0	0.0
8/13	10	3	5	2	0	0	0	0	0	70.0	
8/20	10	6	4	0	0	0	0	0	0	40.0	
8/27	10	3	1	1	0	0	2	0	3	70.0	0.0

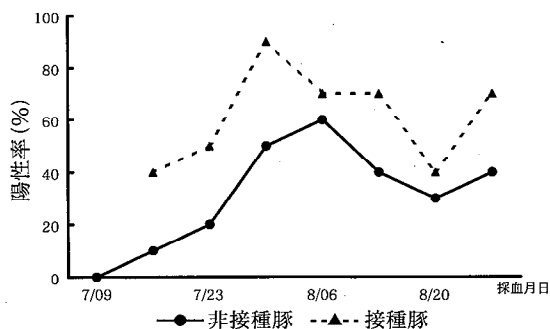


図1 豚の HI 抗体保有状況

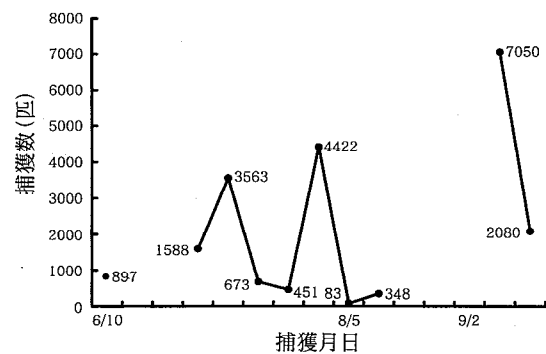


図2 コガタアカイエカの捕獲数

3 日本脳炎ウイルスの分離

捕獲した蚊から未吸血のコガタアカイエカを100匹ずつ集めて1検体とし、合計20検体について検査した。

分離にはC6/36細胞を用いた。

その結果、日本脳炎ウイルスは分離されなかった。

なお、1は熊本県日本脳炎感染源調査事業、2と3は本県の日本脳炎研究調査事業により実施した。

表3 コガタアカイエカの捕獲数、ウイルス分離数及び患者数の年度別推移

年度	捕獲数(匹)	患者数	ウイルス分離	プール数
1987	36226	11	0	77
1988	24149	4	3	73
1989	27058	2	8	77
1990	95200	8	10	104
1991	162848	1	8	130
1992	87652	1	0	132
1993	68517	1	0	129
1994	160780	0	0	94
1995	117864	1	0	40
1996	60536	1	0	30
1997	21155	0	0	20

ま と め

1 豚の HI 抗体の測定は、1981年以降毎年厚生省の流行予測調査により実施してきたが、本年度は指定されなかった。

豚の HI 抗体保有状況は、例年、8月中旬に陽性率が50%を超えて下旬に100%に達する。本年度は50%に達した時期は例年と同時期であったが、その後下降した。

また、2ME感受性試験の対象である HI 抗体価40倍以上の豚は3.8%で、昨年(37.4%)と比べて減少した。

2 コガタアカイエカの捕獲数は、1994年以降年々減少している。

3 これらのことより、環境中の日本脳炎ウイルス濃度は低下していると推測される。また、患者数は1991年以降最低数で推移している。しかし、ウイルスの活動は認められ、予防対策は必要である。

文 献

- 1) 厚生省：伝染病流行予測調査検査術式(昭和61年5月)。

3) ポリカーボネート製樹脂容器のビスフェノールAの前処理法の検討

小出 圭子 野田 茂

はじめに

合成樹脂製容器に添加されている加塑剤や原材料成分の一部に内分泌かく乱作用がある物質が含まれているとして問題が急浮上している。またポリカーボネート製食器の材質試験でビスフェノールAが基準値を超え検出され大阪市が回収命令を出した¹⁾。筆者らも市販されている容器のビスフェノールAの測定を行ったが、食品衛生法で定められている材質試験の分析法²⁾では、試料溶液の調製に排水基準が厳しいジクロロメタンを用いている。

そこで筆者らはジクロロメタンに代わる溶媒を検討し、さらに前処理法の行程の省力化を検討した。また、この方法を用いて市販のポリカーボネート製容器のビスフェノールAについて分析を行った。

実 験

1 試薬・器材

ビスフェノールA (2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン) (以下 BPA と略す), 4-tert-ブチルフェノール (以下 BtPH): 東京化成工業(株)

フェノール (以下 PH): 和光純薬工業(株)

ジクロロメタン, アセトン, アセトニトリル, テトラヒドロフラン (以下 THF), ジメチルスルホキシド (以下 DMSO): 高速液体クロマトグラフ用

クロマトディスク: 非水系, 0.45 μ m

2 装置及び測定条件

2-1 装置

液体クロマトグラフ: 島津製作所製

ポンプ; LC-10D, 検出器; SPD-M10A, システムコントローラー; CBM-10A, デガッサ; DGU-3A, カラムオープン; CTO-10A, オートインジェクター; SIL-10A, LC ワークステーション; LC-10

超音波洗浄機: (株)日本精機製作所製 NS-605 (600W)

2-2 測定条件

カラム: STRgel ODS-II (4.6mm ϕ \times 150mm, 島津製)

測定波長: 217nm 流速: 0.8ml/min

カラム温度: 40°C 注入量: 20 μ l

移動相: アセトニトリル(A液)-水(B液)系で最初の5分間はA液を10%, 次の15分間でA液を50%に, 次の10分間でA液を100%にグラジエントさせる。

3 試料

実態調査として用いた試料は, 平成10年3月に宇土市内のスーパーマーケットで購入した。

4 試料溶液の調製

細切した試料 1 g を 20ml の共栓試験管に秤取し, THF を約 9 ml 加え, 超音波で溶解し, その後 10ml に定容する。その 1 ml を分取し, アセトニトリル-水(1:1)で 5 ml とし, クロマトディスクでろ過し, HPLC 検液とする。

結果及び考察

1 測定条件の検討

PH, BPA, BtPH のクロマトグラムは, 図 1 のとおりである。杉田ら³⁾は移動相の条件として A 液を 30% から 35 分間で 100% までリニアグラジエントしている。ジクロロメタン使用の公定法ではこの条件で PH の位置に妨害となるピークは存在しなかったが, THF を用いた場合, PH の位置に小さなピークが認められた。そこでグラジエントの条件を測定条件で示したように変更した。その結果 THF から由来するピークと PH のピークを完全に分離することができた。

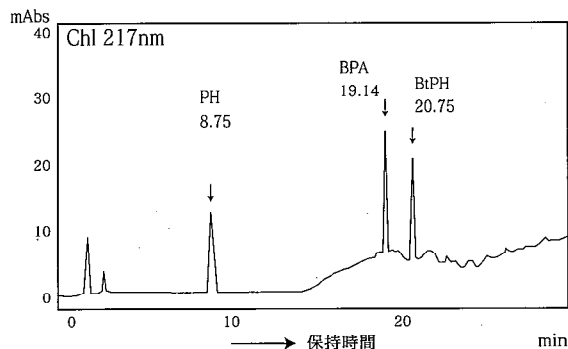


図1 PH, BPA, BtPH のクロマトグラム

2 試料溶液の調製

材質試験の場合, BPA の規格基準は PH, BPA, BtPH の合計で 500ppm 以下としている。このように溶出試験に較べて基準値が高いことから, 試料溶液の調製に用いる溶媒がアセトニトリル-水系の移動相と相互溶解するなら, 試料溶液を濃縮する行程が省略で

きると考えた。そこで極性の大きい溶媒と溶解し、しかもプラスチック製品もよく溶かす THF と DMSO を試みた。THF, DMSO いずれも環境に問題となるハロゲン元素を含んでいない。しかし DMSO では試料は THF より溶解し易かったが、PH の位置に大きなピークがあり BPA, BtPH の回収率は極端に悪かった。

THF はジクロロメタンより溶解に時間がかかった。しかし超音波洗浄機を用いると、約30~40分で溶解した。またアセトニトリル-水(1:1)で5倍に希釈した際、沈澱が析出したが、非水系のクロマトディスクで容易にろ過できた。

3 公定法との比較及び再現性

コップ、皿等4種の試料について、公定法と THF 法とを比較した。規格基準では BPA の濃度は PH, BPA, BtPH の合計となっている。その結果を表1に示した。この表からもわかるように両者は良く一致している。

表1 BPA 測定での公定法と THF 法での比較

(単位: ppm)

		PH	BPA	BtPH	計
1	公定法	0	46.7	46.2	92.9
	THF 法	0	47.0	49.0	96.0
2	公定法	0	45.0	66.8	111.8
	THF 法	0	46.0	67.0	113.0
3	公定法	0	57.4	66.3	123.7
	THF 法	0	54.3	64.7	119.0
4	公定法	0	70.6	48.6	119.2
	THF 法	0	68.4	50.0	118.4

また同一試料を4回繰り返して実験を行いこの THF 法での再現性をみた。その結果を表2に示した。変動計数は1.4%と再現性は非常に良好であった。

この方法での定量下限値はそれぞれ20ppmである。材質試験の規格基準がそれぞれの合計で500ppmであることからすれば、十分使用できる方法であると考えられる。

表2 THF 法での再現性

(単位: ppm)

	PH	BPA	BtPH	計
1	0	54.8	59.2	114.0
2	0	54.9	60.1	115.0
3	0	53.4	58.3	111.7
4	0	55.2	60.8	116.0
平均	0	54.6	59.6	114.2
標準偏差		0.7	0.9	1.6
変動係数(%)		1.2	1.6	1.4

4 市販品の実態調査

購入したポリカーボネート製のコップ、乳児用品等10点について、この方法を用いて BPA を測定した。その結果は PH は全て ND, BPA は ND~55ppm (検出率50%), BtPH は ND~44ppm (検出率40%), BPA 合計として ND~99ppm (検出率50%) であり、全て基準値以下であった。

ま と め

この THF 法は試料を溶解し、希釈するだけで検液の調製ができる。器具は試験管のみ、使用溶媒も THF 20ml と HPLC 移動相のアセトニトリルだけでよく、迅速に分析可能な方法でありスクリーニング法に適していると考えられる。

今後、この方法がポリカーボネート製だけではなく、現在問題化している他の合成樹脂製の材質試験の分析にも適用可能か、また土壌、魚介類の BPA の分析に応用できないか検討していきたい。

文 献

- 1) 平成9年10月4日付け 日本経済新聞等。
- 2) 食品衛生小六法 (平成10年版): p. 1009 (中央法規出版)。
- 3) 杉田たき子, 河村葉子, 山田 隆: 食衛誌, 35, 510 (1994)。

4) 熊本県下における放射能調査 (平成8年度)

塘岡 穰* 木庭 亮一 上野 一憲 木野 世紀 植木 肇

はじめに

熊本県では平成元年度より科学技術庁の委託を受け環境放射能水準調査を実施している¹⁾。平成8年度の調査結果を取りまとめたので報告する。

調査方法

調査方法及び測定方法は既報²⁾に準じて行った。測定装置は既報²⁾のとおりである。

なお、降水 (定時降水), 大気浮遊じん, 降下物, 陸水及び空間放射線量率 (モニタリングポスト) の調査地点は庁舎新築移転に伴い, 平成7年3月からは宇土市へ変更した。また日常食の採取場所の一つを阿蘇町から富合町へ変更した (熊本市は継続)。

調査結果

降水 (定時降水) 試料中の全β放射能調査結果を表1に示した。平成8年度は85回, 合計1841.7mmの降水があった。

全β放射能濃度は, ND~4.6Bq/ℓ, 全β放射能月間降下量は ND~21MBq/km²であり, 過去3年間と

同程度であった。

ゲルマニウム半導体検出器による核種分析測定結果を表2に示した。31検体について測定した。人工放射性核種としては茶, 土壌及び日常食から¹³⁷Csが検出されたが, 過去3年間の値と同程度であった。

また, 空間放射線量率測定結果を表3に示した。モニタリングポスト及びサーベイメータの測定結果は過去3年間の値と同程度であった。

まとめ

平成8年度の熊本県における放射能調査結果は, 環境試料中の放射能及び空間放射線量率ともに全国のレベル内にあった³⁾。また, いずれの測定値も過去3年間の値と同程度であった。

本調査にあたり, 試料提供に御協力いただきました熊本県農業研究センターの農産園芸研究所, 茶業研究所, 球磨農業研究所及び畜産研究所, 並びに熊本県こころの医療センターの関係各位に深謝いたします。

表1 定時降水中の全β放射能調査結果 (調査地点: 宇土市)

採取年月	降水量 (mm)	測定数 (回)	放射能濃度		月間降下量 (MBq/km ²)
			最低値	最高値	
平成8年4月	106.1	7	ND	ND	ND
5月	35.2	6	ND	ND	ND
6月	529.4	15	ND	ND	ND
7月	449.6	8	ND	ND	ND
8月	184.5	5	ND	ND	ND
9月	129.7	5	ND	ND	ND
10月	71.4	8	ND	ND	ND
11月	61.7	8	ND	2.1	8.3
12月	58.1	5	ND	ND	ND
平成9年1月	50.2	6	ND	4.6	21
2月	56.8	5	ND	ND	ND
3月	109.0	7	ND	ND	ND
年間値	1841.7	85	ND	4.6	ND~21

(注) ND: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍未満)

* 現熊本県土木部下水道課

表2 ゲルマニウム半導体検出器による核種分析測定調査結果

試料名	調査地点	採取年月	検体数	¹³⁷ Cs		単位
				最低値	最高値	
大気浮遊じん	宇土市	8年4月～9年3月	4	ND	ND	mBq/m ³
降下物	宇土市	8年4月～9年3月	12	ND	ND	MBq/km ²
陸水 (上水 蛇口水)	宇土市	8年6月, 8年12月	2	ND	ND	mBq/ℓ
土壌 (0～5cm)	西原村	8年7月	1		78	Bq/kg乾土
					(1800)	(MBq/km ²)
(5～20cm)	西原村	8年7月	1		19	Bq/kg乾土
					(1300)	(MBq/km ²)
精米	合志町	8年10月	1	ND		Bq/kg精米
野菜 (大根)	合志町	8年5月	1	ND		Bq/kg生
	(ホウレン草)	合志町	8年5月	1	ND	
茶	御船町, 上村	8年5月	2	ND	0.58	Bq/kg乾物
牛乳	合志町	8年8月, 9年2月	2	ND	ND	Bq/ℓ
日常食	熊本市, 富合町	8年6月, 8年12月	4	ND	0.055	Bq/人・日

(注) ND: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍未満)

表3 空間放射線量率測定結果

測定年月	モニタリングポスト (cps)		サーベイメータ (nGy/h)
	最低値	最高値	
平成8年4月	9.3	15.8	45
5月	9.3	13.8	44
6月	9.0	17.6	45
7月	9.0	15.2	42
8月	9.4	13.2	39
9月	9.2	13.6	40
10月	9.4	13.9	42
11月	9.4	15.0	44
12月	9.3	14.3	43
平成9年1月	9.3	15.1	43
2月	9.3	12.4	44
3月	9.3	17.9	40
年間値	9.0	17.9	39～45

測定地点: 宇土市 (モニタリングポスト), 合志町 (サーベイメータ)

文 献

- 1) 科学技術庁: 放射能測定調査委託実施計画書 (平成8年度).
- 2) 上野一憲, 塘岡 穰, 久保 清: 熊本県衛生公害研究所報, 20, 55 (1990).
- 3) 科学技術庁: 第39回環境放射能調査研究成果論文抄録集 (平成8年度).

5) 熊本県下の酸性雨について (第14報)

— 苓北町及び八代市における— 降水全量採取結果 —

上野 一憲 木庭 亮一 植木 肇

はじめに

熊本県では1988年10月から熊本県下における酸性雨の状況を把握するため、天草郡苓北町と八代市において分割採取による調査を開始した¹⁾。1989年度からは、1年間を通して両地点で降水ごとの分割採取及び一降水全量採取調査を行っている。これらの結果についてはすでに報告した²⁻⁸⁾。本報では1996年度の両地点における一降水全量採取の結果について報告する。

調査方法

1 調査地点及び降水採取方法

苓北町及び八代市の調査地点及び降水の採取方法は、前年度までと同様に苓北町立志岐小学校及び八代市役所で行い、既報^{1), 7)}の装置及び方法を用いた。

2 分析方法

pH測定、導電率(EC)測定は、既報⁵⁾のとおりである。

イオン成分分析はDionex4040iを用い、イオンクロマトグラフ(IC)法で行った。IC法の分析条件は、カチオンではCG-12とCS-12のカラムを用いた。溶

離液として20mMメタンスルホン酸溶液を用い、1.0ml/minの流速で分析を行った。一方、アニオンではAG-12AとAS-12Aのカラムを用いた。溶離液として2.7mM Na₂CO₃/0.3mM NaHCO₃の混合溶液を用い、1.5ml/minの流速で分析を行った。

調査結果及び考察

1 一降水全量の調査結果

表1に1996年度の一降水全量中のイオン成分濃度等を示した。

1996年度における降水の採取回数は、苓北町で61回、八代市で72回であった。両地点とも前年度より採取回数は増加した。調査期間中の採取降水量は、苓北町で1520.0mm、八代市で2148.6mmであった。

pHの平均値は、苓北町で4.72、八代市で4.53であり、ほぼ横ばいで推移していた。またpH4未満の降水が苓北町で4回、八代市で5回観測された。

ECの平均値は、苓北町で27.6µS/cm、八代市で25.2µS/cmであり、前年度より高い値を示した。イオン成分濃度については、前年度と同様に海塩由来が強

表1 一降水全量中のイオン成分濃度総括表 (1996年度)

調査地点	pH	EC µS/cm	イオン成分濃度, µg/ml									年間降水量 mm
			Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
平均	4.72	27.6	4.37	0.71	1.94	0.02	2.41	0.26	0.22	0.29	0.26	1520.0
苓北町 (n=61)	4.73*	20.1*	2.29*	0.71*	1.64*	0.02*	1.16*	0.25*	0.08*	0.15*	0.19*	
最高	6.93	200.0	46.37	15.14	15.66	0.25	26.38	3.96	8.12	3.28	2.90	
最低	3.60	3.0	0.15	0.00	0.27	0.00	0.06	0.00	0.01	0.02	0.00	
平均	4.53	25.2	1.71	1.14	2.72	0.03	0.79	0.69	0.07	0.11	0.32	2148.6
八代市 (n=72)	4.54*	23.7*	1.58*	0.99*	2.62*	0.03*	0.70*	0.53*	0.07*	0.11*	0.26*	
最高	6.44	210.0	24.50	14.28	22.22	0.39	13.94	7.76	1.68	1.67	4.20	
最低	3.41	3.3	0.11	0.11	0.30	0.00	0.02	0.07	0.00	0.01	0.00	

*1995年度の成分濃度平均値及び降水量合計である。

表2 低pH出現時のイオン成分濃度 (1996年度)

調査地点	降水採取日	pH	EC µS/cm	イオン成分濃度, µg/ml								降水量 mm
				Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
芦北町	1月12日～1月13日	3.60	163.0	6.78	15.14	13.29	3.98	3.96	0.29	0.67	0.58	1.8
八代市	10月31日～11月1日	3.41	210.0	7.87	1.71	14.20	0.70	2.94	0.40	0.12	0.78	1.0

い成分である Na^+ , Cl^- 及び Mg^{2+} の濃度は苓北町で高く, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 及び Ca^{2+} の濃度は八代市で高かった。

苓北町及び八代市の両地点で最も低い pH を観測した時のイオン成分濃度を表 2 に示した。苓北町の最低の pH は, 1 月 12 日の pH3.60 であり, 降水量は 1.8mm, EC は 163.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。各イオン成分濃度を年間平均値 (表 1) と比較すると, NO_3^- の約 21 倍, NH_4^+ の約 15 倍などが大きかった。一方, 八代市では 10 月 31 日の pH3.41 が最も低く, 降水量は 1.0mm であった。こ

の時の EC は 210.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり, イオン成分濃度を年間平均値と比較すると, SO_4^{2-} , K^+ 及び Cl^- の約 5 倍などが大きかった。

2 一降水全量中の成分濃度及び降水中の経月変化

苓北町と八代市における一降水全量中の月別成分濃度を表 3 及び表 4 に, 両地点の各月のイオン成分降水量を表 5 にそれぞれ示した。pH に関しては, 両地点とも 10 月から 11 月にかけて低い傾向にあった。また, 苓北町で 8 月のイオン成分の月間降水量が著しく高いのは, 台風 12 号による海塩粒子の影響が大きかったこ

表 3 苓北町における月別平均イオン成分濃度 (一降水全量) (1996 年度)

月	降水量 mm	試料数		pH	EC $\mu\text{S}/\text{cm}$	イオン成分濃度, $\mu\text{g}/\text{ml}$								
						Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	H^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
4 月	95.0	6	平均	4.71	21.1	1.96	0.62	2.30	0.02	0.92	0.33	0.07	0.15	0.61
			最高	6.35	26.4	3.71	1.17	3.08	0.04	1.87	0.89	0.20	0.25	1.98
			最低	4.36	14.4	0.63	0.40	1.45	0.00	0.18	0.15	0.03	0.05	0.12
5 月	36.1	4	平均	4.81	16.9	0.69	1.10	2.24	0.02	0.29	0.55	0.06	0.08	0.46
			最高	5.95	97.8	3.29	5.16	13.76	0.13	1.69	3.16	0.30	0.35	2.90
			最低	3.88	10.6	0.46	0.71	1.24	0.00	0.20	0.31	0.03	0.05	0.20
6 月	450.6	10	平均	4.90	12.3	1.02	0.57	1.25	0.01	0.52	0.29	0.06	0.07	0.11
			最高	5.43	54.1	3.36	4.48	8.41	0.07	1.83	2.22	0.33	0.22	0.93
			最低	4.18	5.5	0.33	0.20	0.60	0.00	0.12	0.05	0.02	0.02	0.02
7 月	243.6	4	平均	4.84	14.0	1.71	0.48	0.97	0.01	0.90	0.12	0.06	0.13	0.12
			最高	5.36	43.1	10.26	1.50	3.74	0.03	5.51	0.69	0.36	0.63	0.27
			最低	4.49	3.0	0.15	0.13	0.27	0.00	0.06	0.02	0.01	0.02	0.04
8 月	227.4	6	平均	5.01	60.4	15.86	0.30	2.59	0.01	8.15	0.08	0.36	0.97	0.41
			最高	5.86	117.6	33.83	4.46	6.42	0.08	17.45	2.03	0.69	2.06	0.80
			最低	4.10	8.5	0.91	0.00	0.68	0.00	0.42	0.00	0.03	0.05	0.05
9 月	75.4	2	平均	4.97	18.0	2.74	0.53	1.33	0.01	1.47	0.12	0.09	0.18	0.49
			最高	5.04	31.4	3.98	1.72	3.23	0.02	1.79	0.58	0.11	0.24	0.72
			最低	4.74	15.2	2.48	0.28	0.94	0.01	1.40	0.03	0.08	0.17	0.44
10 月	68.3	4	平均	4.31	25.9	0.86	0.70	2.31	0.05	0.37	0.22	0.03	0.05	0.16
			最高	4.85	63.4	3.31	3.58	5.78	0.08	1.81	0.86	0.14	0.25	0.96
			最低	4.10	14.0	0.75	0.64	1.14	0.01	0.30	0.19	0.02	0.04	0.04
11 月	33.2	5	平均	4.29	133.4	27.87	2.31	8.00	0.05	15.78	0.44	0.71	1.96	0.88
			最高	5.22	200.0	46.37	9.39	15.66	0.15	26.38	2.47	1.13	3.28	1.25
			最低	3.83	27.4	1.30	1.29	2.28	0.01	0.60	0.00	0.05	0.08	0.09
12 月	64.2	4	平均	4.60	29.0	4.28	0.67	1.88	0.03	2.41	0.10	0.14	0.33	0.26
			最高	5.23	80.1	6.51	4.87	5.19	0.12	3.67	0.92	0.31	0.49	0.55
			最低	3.91	23.3	0.88	0.30	1.13	0.01	0.39	0.00	0.04	0.09	0.10
1 月	60.2	6	平均	4.64	48.2	3.79	1.90	3.51	0.02	5.01	0.56	1.99	0.30	0.51
			最高	6.93	163.0	15.73	15.14	13.29	0.25	13.80	3.96	8.12	1.16	2.20
			最低	3.60	15.0	1.13	0.71	1.34	0.00	0.74	0.00	0.16	0.12	0.15
2 月	37.0	3	平均	4.47	23.5	1.38	1.06	2.15	0.03	0.74	0.47	0.19	0.10	0.16
			最高	4.66	74.5	8.95	3.21	6.17	0.06	5.20	0.92	1.57	0.51	0.57
			最低	4.24	14.3	0.58	0.75	1.34	0.02	0.20	0.20	0.03	0.05	0.07
3 月	128.9	7	平均	4.43	27.3	1.61	1.40	2.58	0.04	0.87	0.54	0.26	0.11	0.16
			最高	4.61	51.8	6.64	2.48	5.24	0.07	3.66	0.97	1.40	0.48	0.73
			最低	4.18	13.7	0.31	0.45	1.15	0.02	0.12	0.08	0.03	0.02	0.00

表4 八代市における月別平均イオン成分濃度（一降水全量）（1996年度）

月	降水量 mm	試料数		pH	EC μS/cm	イオン成分濃度, μg/ml								
						Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
4月	128.0	6	平均	4.64	23.9	1.02	1.14	3.57	0.02	0.37	0.65	0.05	0.13	1.04
			最高	4.46	57.2	6.06	3.50	6.63	0.03	2.63	2.04	0.15	0.70	2.12
			最低	6.04	18.4	0.52	0.72	2.48	0.00	0.16	0.41	0.03	0.05	0.38
5月	59.4	5	平均	4.40	38.8	1.35	2.12	5.75	0.04	0.48	1.57	0.20	0.11	0.65
			最高	3.97	159.1	9.11	14.28	22.22	0.11	4.80	7.76	1.68	0.86	3.71
			最低	6.44	21.6	0.47	0.94	3.02	0.00	0.13	0.79	0.04	0.03	0.22
6月	648.2	10	平均	4.61	18.3	1.00	0.82	1.95	0.02	0.48	0.50	0.07	0.07	0.11
			最高	4.21	41.4	2.35	1.52	5.64	0.06	1.19	1.57	0.13	0.15	0.37
			最低	4.95	9.4	0.27	0.37	0.84	0.01	0.06	0.11	0.02	0.02	0.03
7月	477.8	5	平均	4.86	9.5	0.52	0.41	0.89	0.01	0.23	0.22	0.02	0.03	0.04
			最高	4.77	19.6	1.70	2.26	1.70	0.02	0.81	1.02	0.29	0.10	0.29
			最低	5.24	3.3	0.11	0.11	0.30	0.01	0.02	0.07	0.00	0.01	0.00
8月	226.6	8	平均	4.49	26.6	2.35	0.93	2.47	0.03	1.01	0.51	0.06	0.13	0.32
			最高	3.93	71.8	5.30	2.99	7.89	0.12	2.51	1.65	0.20	0.29	0.64
			最低	5.95	12.9	0.53	0.12	1.29	0.00	0.13	0.08	0.03	0.03	0.12
9月	129.4	3	平均	4.49	21.4	0.90	0.70	2.31	0.03	0.34	0.57	0.02	0.05	0.14
			最高	3.86	99.0	5.59	3.70	10.74	0.14	1.64	2.46	0.12	0.28	0.69
			最低	4.68	18.1	0.49	0.46	1.86	0.02	0.18	0.49	0.01	0.03	0.11
10月	55.2	6	平均	4.10	53.4	2.31	2.59	5.16	0.08	0.84	1.75	0.08	0.12	0.30
			最高	3.41	210.0	7.87	6.09	14.20	0.39	1.65	4.24	0.40	0.24	0.78
			最低	4.33	40.2	0.87	1.05	3.88	0.05	0.17	0.95	0.02	0.03	0.08
11月	100.3	7	平均	4.26	47.9	3.85	1.94	4.89	0.05	1.76	1.64	0.06	0.23	0.32
			最高	4.02	139.1	24.50	4.11	9.41	0.10	13.94	2.92	0.19	1.67	1.01
			最低	4.51	27.7	0.98	1.09	3.47	0.03	0.32	0.69	0.00	0.04	0.10
12月	52.3	5	平均	4.57	36.3	4.59	1.28	3.18	0.03	2.34	0.72	0.12	0.32	0.49
			最高	4.05	88.9	7.49	7.42	9.56	0.09	3.88	3.91	0.54	0.54	1.64
			最低	4.98	22.8	3.86	0.44	1.63	0.01	1.91	0.16	0.08	0.29	0.34
1月	83.1	6	平均	4.54	71.0	8.98	3.51	8.11	0.03	4.79	1.90	0.26	0.64	1.78
			最高	4.21	112.0	20.02	7.50	15.05	0.06	11.44	4.06	0.60	1.31	4.20
			最低	5.50	32.3	3.03	1.67	3.57	0.00	1.48	0.63	0.06	0.23	0.52
2月	51.2	4	平均	4.38	45.4	3.50	2.58	5.27	0.04	1.33	1.18	0.12	0.21	1.33
			最高	4.27	65.3	4.64	5.36	9.09	0.05	2.28	2.23	0.17	0.30	3.42
			最低	4.45	33.9	1.73	1.39	3.12	0.04	0.37	0.79	0.07	0.09	0.34
3月	137.2	7	平均	4.23	42.1	1.71	2.39	4.55	0.06	0.80	1.20	0.12	0.12	0.26
			最高	3.71	124.3	6.07	10.55	10.68	0.19	3.36	2.97	0.30	0.46	1.09
			最低	4.62	24.6	0.51	0.98	2.40	0.02	0.14	0.39	0.03	0.03	0.02

とが原因と考えられた。

表6に1989年から1996年までの各年度のpH、EC及びイオン成分降下量等の推移を示した。調査期間中のpHは1993年を除き苓北町ではほぼ4.6台、八代市ではほぼ4.5台であり、八代市がいくぶん酸性の傾向にあった。いずれも経年的な変化は小さい。またECも台風の影響が大きかった苓北町の1991、1992年度を除き、いずれも20~30μS/cmで推移していた。両地点のイオ

ン成分降下量を比較すると、Cl⁻、Na⁺、Mg²⁺等の海塩由来の成分は苓北町が高く、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺は明らかに八代市の方が多量であった。

本調査において、多大な協力をいただいた苓北町企画課、八代市環境課、熊本県本渡（現天草）保健所、熊本県八代保健所並びに熊本県環境公害部（現環境生活部）環境保全課担当者の皆様に深謝いたします。

表5 苓北町及び八代市における月別イオン成分降下量(一降水全量)(1996年度)

調査地点	月	降水量 mm	試料数	イオン成分降下量, mg/m ²									月間降下量
				Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
苓北町	4月	95.0	6	186	59	219	2	87	32	7	14	58	664
	5月	36.1	4	25	40	81	1	10	20	2	3	17	198
	6月	450.6	10	461	256	563	6	233	132	27	33	50	1760
	7月	243.6	4	416	118	236	4	218	30	15	31	29	1096
	8月	227.4	6	3607	68	590	2	1854	19	82	220	92	6534
	9月	75.4	2	206	40	101	1	111	9	6	14	37	525
	10月	68.3	4	59	48	158	3	25	15	2	4	11	324
	11月	33.2	5	925	77	266	2	524	15	24	65	29	1926
	12月	64.2	4	275	43	121	2	155	6	9	21	16	648
	1月	60.2	6	228	114	211	1	302	34	120	18	31	1058
	2月	37.0	3	51	39	79	1	27	17	7	4	6	232
	3月	128.9	7	207	180	332	5	112	70	33	15	20	974
	八代市	4月	128.0	6	131	146	457	3	48	83	7	17	133
5月		59.4	5	80	126	341	2	28	93	12	6	39	728
6月		648.2	10	649	530	1262	16	314	327	42	43	69	3252
7月		477.8	5	248	196	425	7	108	103	10	17	20	1134
8月		226.6	8	532	210	559	7	229	116	14	30	72	1769
9月		129.4	3	116	90	298	4	43	74	3	7	19	654
10月		55.2	6	127	143	285	4	46	96	4	7	16	730
11月		100.3	7	386	194	490	5	177	165	6	23	32	1479
12月		52.3	5	240	67	166	1	122	38	6	17	25	683
1月		83.1	6	746	292	674	2	398	158	22	53	148	2492
2月		51.2	4	179	132	270	2	68	61	6	11	68	798
3月		137.2	7	235	328	624	8	110	165	17	16	36	1540

表6 降水中のイオン成分年間降下量の推移(1989~1996年度)

調査地点	年度	pH	EC μS/cm	イオン成分降下量, g/m ²								年間降水量 mm
				Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
苓北町	1989	4.60	21.6	4.74	1.29	3.82	2.33	0.46	0.12	0.32	0.42	2358.7
	1990	4.61	28.3	8.19	1.32	4.18	4.24	0.42	0.19	0.58	0.44	2215.1
	1991*	4.58	55.2	29.11	1.78	7.94	16.08	0.62	0.65	2.19	0.98	2678.1
	1992*	4.64	33.6	10.97	1.44	4.60	5.57	0.61	0.26	0.76	0.69	1928.4
	1993*	4.95	19.5	9.48	1.19	3.84	4.90	0.42	0.32	0.72	0.65	2961.8
	1994	4.62	23.5	2.05	0.89	2.04	1.01	0.31	0.11	0.14	0.36	928.8
	1995	4.73	20.1	3.56	1.11	2.56	1.81	0.39	0.12	0.23	0.29	1557.6
	1996	4.72	27.6	4.37	0.71	1.94	2.41	0.26	0.22	0.29	0.26	1520.0
八代市	1989	4.50	22.2	2.11	1.36	4.71	0.77	0.93	0.09	0.15	0.49	2112.2
	1990	4.48	25.2	2.57	1.25	4.63	1.02	0.86	0.12	0.14	0.38	179.4
	1991*	4.51	24.1	4.92	2.08	6.98	2.08	1.30	0.02	0.03	0.56	3004.9
	1992	4.50	25.2	2.85	1.63	5.32	1.21	1.04	0.14	0.17	0.49	1960.6
	1993*	4.74	18.9	8.75	2.62	7.79	4.05	1.38	0.45	0.62	0.89	4424.5
	1994	4.50	28.1	1.96	1.57	3.76	0.80	0.85	0.08	0.12	0.49	1136.1
	1995	4.54	23.7	4.09	2.58	6.79	1.82	1.38	0.19	0.28	0.69	2594.6
	1996	4.53	25.2	1.71	1.14	2.72	0.79	0.69	0.07	0.11	0.32	2148.6

*台風が影響したと考えられる降水試料を含めて計算した結果

文 献

- 1) 今村 修, 久保 清: 熊本県衛生公害研究所報, **19**, 53 (1989).
- 2) 今村 修, 久保 清: 熊本県衛生公害研究所報, **20**, 57 (1990).
- 3) 今村 修, 矢澤吉邦: 熊本県衛生公害研究所報, **21**, 59 (1991).
- 4) 今村 修, 植木 肇: 熊本県衛生公害研究所報, **22**, 41 (1992).
- 5) 今村 修, 植木 肇: 熊本県衛生公害研究所報, **23**, 43 (1993).
- 6) 木庭亮一, 今村 修, 植木 肇: 熊本県保健環境科学研究所報, **24**, 50 (1994).
- 7) 木庭亮一, 今村 修, 植木 肇: 熊本県保健環境科学研究所報, **25**, 65 (1995).
- 8) 木庭亮一, 今村 修, 上野一憲, 植木 肇: 熊本県保健環境科学研究所報, **26**, 76 (1996).

6) 熊本県下の酸性雨について (第15報)

—阿蘇町及び人吉市におけるろ過式一括採取結果—

上野 一憲 木庭 亮一 植木 肇

はじめに

熊本県では1988年10月から熊本県下における酸性雨の状況を把握するため、天草郡苓北町と八代市において分割採取による調査を開始した¹⁾。また、1991年4月からは阿蘇町と人吉市で1週間ごとのろ過式による酸性雨調査を開始した。本報では1996年度の両地点におけるろ過式採取による調査結果について報告する。

調査方法

1 調査地点及び降水採取方法

降水の採取は1996年4月1日から1997年3月31日まで、熊本県阿蘇保健所 (以下、阿蘇町と記す) 及び熊本県人吉保健所 (以下、人吉市と記す) でろ過式による降水採取を行った。両調査地点の概要は既報¹⁾のとおりである。

2 試料採取及び分析方法

採取口径20cmのろ過式雨水採取器 (柴田科学製) を使用し、1週間ごとに降水の回収を行った。

分析項目及び分析方法は既報^{1), 2)}のとおりである。

調査結果

表1及び表2に阿蘇町及び人吉市における各月の降水量とpH、EC及びイオン成分降下量を示した。以下、各項目ごとの主な結果を述べる。

1 降水量

年間降水量は、阿蘇町で2540.6mm、人吉市で2233.3mmであり、平年並みであった。

2 pHとEC

pHの年平均値は、阿蘇町では4.75、人吉市で5.01であった。pHの最高値は阿蘇町で5.43、人吉市で5.94、また最低値は阿蘇町で4.37、人吉市で4.49であった。阿蘇町で4.7前後、人吉市で5.0前後で推移している。

ECの年平均値は、阿蘇町で14.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、人吉市で13.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。ECの最高値は、阿蘇町で49.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (2月)、人吉市で63.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (1月) であり、いずれも降水量の少なかった1月と2月に出現した。また最低値は阿蘇町で8.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (8月)、人吉市で5.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (7月) であった。いずれも降水量の少ない月が高ECを、降水量の多い月が低ECを示す傾向にあった。

3 イオン成分降下量

イオン成分の年間降下量は、阿蘇町で357.35meq/m²、人吉市で363.80meq/m²であった。各イオン成分降下量の多い時期をみると、阿蘇町では6月が96.72meq/m²と最も多く、次いで3月、1月の順であった。また人吉市では1月が54.82meq/m²と最も多く、次いで6月、12月の順であった。

表3に年間イオン成分降下量の推移を示した。降下量としては過去6年間で中位以下であり、成分毎の推移については、今後詳細に検討する。

4 イオン成分間の相互関係

両調査地点における各イオン成分間の相関係数 (以下、rとする) は表4に示すとおりであった。rが高

表1 ろ過式採取のろ液によるイオン成分降下量 (阿蘇町, 1996年度)

採取期間 ^{a)}		降水量 mm	pH	EC $\mu\text{S}/\text{cm}$	イオン成分降下量, meq/m ²									月間 合計
年月日	年月日				H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
96 4 1	~96 4 30	135.2	5.34	11.7	0.61	1.55	2.59	0.28	4.50	0.90	2.20	1.52	5.35	19.51
96 4 30	~96 6 3	100.6	4.76	19.3	1.75	1.19	4.71	0.32	2.77	0.62	1.79	1.94	6.53	21.63
96 6 3	~96 7 1	1009.4	4.77	11.4	17.11	8.43	16.96	1.00	3.57	1.89	12.26	7.55	27.95	96.72
96 7 1	~96 7 29	332.5	4.78	11.3	5.57	1.90	7.18	0.14	1.08	0.49	3.11	3.46	8.51	31.44
96 7 29	~96 8 26	216.6	4.98	8.3	2.29	1.80	0.80	0.78	1.19	0.56	2.98	0.87	3.90	15.16
96 8 26	~96 9 30	204.8	4.74	11.6	3.71	2.30	2.59	0.30	1.48	0.74	2.88	1.79	4.78	20.56
96 9 30	~96 10 28	66.6	4.41	26.1	2.62	1.40	1.85	0.15	1.42	0.39	1.92	1.17	4.08	14.98
96 10 28	~96 11 25	64.0	4.37	28.8	2.71	1.71	2.45	0.18	0.84	0.50	2.55	1.12	4.06	16.10
96 11 25	~96 12 24	107.7	4.66	21.0	2.36	4.34	2.00	0.23	2.24	1.15	5.25	1.45	5.19	24.21
96 12 24	~97 1 27	56.1	4.86	46.8	0.77	8.06	3.09	0.35	4.43	2.96	9.23	2.01	6.86	37.76
97 1 27	~97 2 24	13.8	5.43	49.8	0.05	1.67	1.20	0.24	1.72	0.43	2.22	0.98	1.69	10.19
97 2 24	~97 3 31	233.3	4.58	21.5	6.09	4.81	7.40	0.63	5.16	1.53	6.20	4.30	12.97	49.09
年間合計		2540.6			45.64	39.14	52.83	4.60	30.38	12.17	52.57	28.15	91.86	357.35

a) 午前9時に交換

表2 ろ過式採取のろ液によるイオン成分降下量 (人吉市, 1996年度)

採取期間 ^{a)}		降水量 mm	pH	EC μS/cm	イオン成分降下量, meq/m ²									月間 合計	
年月日	年月日				H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		
96	4 1~96	4 30	139.3	5.73	12.3	0.26	3.14	3.25	0.45	5.22	0.81	3.46	1.65	4.91	23.15
96	4 30~96	6 3	103.5	5.94	11.4	0.12	2.72	2.18	0.66	2.62	0.41	2.35	1.20	2.80	15.07
96	6 3~96	7 1	601.5	5.00	9.2	6.08	5.49	11.49	1.30	1.82	0.95	6.90	4.91	13.43	52.38
96	7 1~96	7 29	619.3	5.06	5.9	5.37	2.85	6.50	0.44	0.49	0.52	3.99	2.65	7.35	30.16
96	7 29~96	8 26	215.2	5.04	9.9	1.94	4.69	2.57	0.73	1.36	0.66	6.16	0.73	4.15	22.99
96	8 26~96	9 30	75.7	5.20	13.9	0.48	2.91	1.19	0.62	1.31	0.48	2.98	0.94	1.99	12.92
96	9 30~96	10 28	26.3	4.60	34.0	0.66	1.13	1.39	0.46	0.81	0.29	1.99	0.76	2.00	9.47
96	10 28~96	11 25	38.4	5.69	25.6	0.08	4.33	2.74	0.70	0.92	0.37	2.59	0.77	2.72	15.21
96	11 25~96	12 24	113.5	4.49	37.8	3.66	12.76	2.37	0.89	2.15	2.66	14.54	2.00	7.77	48.81
96	12 24~97	1 27	56.7	5.55	63.9	0.16	13.83	5.19	1.16	5.46	3.01	15.21	2.66	8.14	54.82
97	1 27~97	2 24	64.7	4.89	36.0	0.84	7.49	2.94	0.64	3.41	1.74	8.51	2.09	5.05	32.70
97	2 24~97	3 31	179.2	4.89	20.7	2.33	6.99	8.20	1.31	4.29	1.46	7.83	4.03	9.68	46.12
年間合計		2233.3				21.98	68.33	50.01	9.36	29.86	13.36	76.51	24.41	70.00	363.80

a) 午前9時に交換

表3 降水中の年間イオン成分降下量の推移

地点	年度	降水量 mm	pH	EC μS/cm	イオン成分降下量, meq/m ²									年間 降下量
					H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
阿蘇町	1991	3729.9	4.61	18.4	90.58	47.35	70.02	8.62	31.31	11.47	77.10	34.00	160.30	530.75
	1992	1961.2	4.55	24.4	52.42	39.08	41.04	5.42	58.36	13.51	72.71	21.88	104.14	408.56
	1993	4452.6	4.75	13.7	79.80	49.56	45.48	5.76	48.36	15.00	93.00	32.04	138.00	507.00
	1994	1190.8	4.71	18.9	22.92	22.20	27.12	5.40	30.60	7.92	32.88	16.92	64.80	230.76
	1995	2637.2	4.89	14.3	34.22	39.53	68.74	7.34	37.54	13.95	56.69	29.55	101.49	389.05
	1996	2540.6	4.75	14.6	45.64	39.14	52.83	4.60	30.38	12.17	52.57	28.15	91.86	357.35
人吉市	1991	2968.0	4.59	18.6	76.26	46.87	42.45	5.58	32.93	10.69	83.45	22.06	114.05	434.34
	1992	1791.1	4.75	16.8	31.54	37.28	30.99	6.30	31.72	10.01	50.73	15.51	71.79	285.87
	1993	4076.3	5.15	8.5	28.80	57.24	38.52	5.28	39.96	15.00	75.36	22.80	80.16	363.12
	1994	1337.5	4.94	14.8	15.48	36.96	23.16	5.04	22.20	9.72	44.52	15.24	51.00	223.32
	1995	2842.4	4.92	13.6	34.38	60.69	50.74	6.09	41.46	12.82	76.91	24.94	92.83	401.04
	1997	2233.3	5.01	13.9	21.98	68.33	50.01	9.36	29.86	13.36	76.51	24.41	70.00	363.80

表4 阿蘇町と人吉市におけるイオン成分間の相関係数

	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
H ⁺									
Na ⁺	0.083								
NH ₄ ⁺	0.713	0.170							
K ⁺	0.330	0.601	0.702						
Ca ²⁺	-0.342	0.505	0.164	0.370					
Mg ²⁺	0.055	0.977	0.154	0.539	0.600				
Cl ⁻	0.192	0.981	0.222	0.598	0.480	0.978			
NO ₃ ⁻	0.676	0.347	0.948	0.757	0.317	0.368	0.404		
SO ₄ ²⁻	0.748	0.488	0.915	0.776	0.286	0.481	0.553	0.955	

右上: 阿蘇町 左下: 人吉市 (n=12, r=0.708 (p<0.01), r=0.576 (p<0.05), r=0.494 (p<0.10))

値の成分対は, 阿蘇町において Na⁺ と Cl⁻ (r=0.983), Na⁺ と Mg²⁺ (r=0.925), NH₄⁺ と NO₃⁻ (r=0.987), NH₄⁺ と SO₄²⁻ (r=0.978), NO₃⁻ と SO₄²⁻ (r=0.979), H⁺ と NH₄⁺ (r=0.948), H⁺ と NO₃⁻ (r=0.941), H⁺ と SO₄²⁻ (r=0.955) であり, 初めて H⁺ と相関性の高い成分がみられた。また人吉市では Na⁺ と Mg²⁺ (r=0.977), Na⁺ と Cl⁻ (r=0.981), NH₄⁺ と NO₃⁻ (r=0.948), NH₄⁺ と SO₄²⁻ (r=0.915), Mg²⁺ と Cl⁻ (r=0.978), NO₃⁻ と SO₄²⁻ (r=0.955) であった。

本調査において, 多大な協力をいただいた熊本県阿蘇保健所, 熊本県人吉保健所並びに熊本県環境公害部(現環境生活部) 環境保全課の皆様へ深謝いたします。

文 献

- 1) 今村 修, 植木 肇: 熊本県衛生公害研究所報, 22, 46 (1992).
- 2) 今村 修, 久保 清: 熊本県衛生公害研究所報, 19, 53 (1989).

7) 熊本県宇土市におけるA領域及びB領域紫外線量 (平成9年度)

植木 肇 北岡 宏道

はじめに

近年、フロンガス等の大気中濃度上昇に伴い成層圏でオゾン層の破壊が進行している。国内の観測点においても成層圏オゾン全量の減少が観測されている¹⁾。

太陽光線のうち、波長が100~400nmの部分は紫外線 (UV)²⁾ と呼ばれ、波長によって長波長側からUV-A (400~320nm), UV-B (320~280nm), UV-C (280nm以下) に分類される^{2~4)}。このうちUV-Cは、オゾン層での吸収、対流圏内での散乱等により地表に達しない。一方、UV-Bはオゾン層の破壊が進行しオゾン全量の減少により地表に達する量が増加する。UV-Bは有害であり、皮膚ガンの増加、免疫機能や生態系への悪影響をもたらすとされている^{3), 4)}。また、UV-Bの増減はオゾン層の状態だけでなく、地域ごとの緯度、地形、気象特性、大気汚染の状況の違いにも影響される。

今後は、各領域別あるいは波長別に分別して測定することが重要になる。しかし、そのような方法による継続的な測定は気象庁が平成2年度から国内の4地点で開始している¹⁾にすぎない。

平成7年3月の本研究所の宇土市への新築移転を契機に気象観測装置を設置した際、通常気象観測機器のほかに、UV-A量、UV-B量の測定機器を整備し

た。平成7年6月から平成9年3月までの観測結果はすでに報告した^{5), 6)}。本報では平成9年4月から平成10年3月までの1年間のUV-A量、UV-B量の観測結果を中心に報告する。

測定方法

UV-A量及びUV-B量の測定は、英弘精機(株)製A領域紫外線計 (P-MS-210A型: 測定対象波長315~400nm) 及び英弘精機(株)製B領域紫外線計 (P-MS-210W型: 測定対象波長280~315nm) をそれぞれ用いた。また、全日射量の測定には英弘精機(株)製日射計 (P-CM-6E型: 測定対象波長300~2800nm) を用いた。

いずれも熊本県宇土市の本研究所 (北緯32° 40', 東経130° 40', 海拔20m) の3階建て庁舎の屋上に設置した。

測定結果と考察

表1に平成9年度のUV-A、UV-B及び全日射の日積算量の月平均値を示した。期間中のUV-A、UV-B及び全日射の日積算量年平均値は、それぞれ437.0 kJ/m²、22.4kJ/m²及び13.8MJ/m²であった。また、UV-A及びUV-Bの日積算量の月平均値は、いずれも夏期に高く、冬期に低くなる季節変動を示した。い

表1 宇土市における紫外線量及び全日射量の日積算量* 月平均値及び年平均値
(観測地点: 保健環境科学研究所屋上)

測定年月	測定 日数	UV-A (kJ/m ²)	UV-B (kJ/m ²)	UV-A+UV-B (kJ/m ²)	UV-B/UV-A	全日射 (MJ/m ²)
平成9年4月	30	474.3	24.3	498.6	0.0512	16.1
5月	31	588.0	30.1	618.1	0.0512	18.1
6月	30	577.7	29.5	607.2	0.0511	16.7
7月	29	668.5	34.1	702.6	0.0511	17.4
8月	30	730.5	37.4	767.9	0.0512	18.7
9月	30	508.7	26.1	534.8	0.0514	14.9
10月	31	429.6	22.2	451.8	0.0516	14.9
11月	30	259.1	13.4	272.5	0.0517	9.5
12月	31	192.5	10.0	202.5	0.0519	7.7
平成10年1月	31	192.6	10.0	202.6	0.0519	7.7
2月	26	257.2	13.3	270.5	0.0519	9.8
3月	31	357.5	18.5	376.0	0.0518	13.0
年平均値		437.0	22.4	458.8	0.0512	13.8

*日積算量: 1時から24時までの時積算量の累積量

ずれも8月に最高値を示し、それぞれ730.5kJ/m²、37.4kJ/m²であった。一方、最低値は12月であり、それぞれ192.5kJ/m²、10.0kJ/m²であった。最高値は最低値の約3.8倍であった。また、UV-Aはオゾン層での吸収がないため地上到達量に変化がなく、一方、UV-Bはオゾン層で吸収されるため、オゾン層増減の影響が両者の地上到達量に現れると考えられる。そのためUV-A日積算量月平均値に対するUV-B日積算量月平均値の比(UV-B/UV-A)を求めたところ、0.0511~0.0519とほぼ一定値を示した。これは前年度と同一であり、現在のところUV-Bが増加している兆候は見られない。

図1に測定を開始した平成7年6月から平成10年3月までのUV-A、UV-B及び全日射の日積算量の推移を示した。経年的に見るといくぶん減少傾向にあると考えられる。この原因については、晴天日数等の気象条件、測定機器の劣化等が考えられるが、詳細は今後さらに検討の予定である。

図2に平成7年6月から平成10年3月までの各月の紫外線(UV-A+UV-B)日積算量月平均値と全日射日積算量月平均値との関係を示した。両者間には相関係数0.894(n=34)という正の相関関係が認められた。

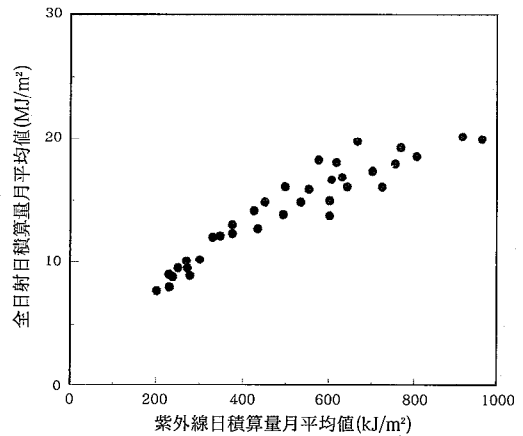


図2 紫外線(UV-A+UV-B)日積算量月平均値と全日射日積算量月平均値との関係

全日射量の変化が紫外線量に影響を及ぼしていることを示唆している。

つぎに、UV-B時積算量の各時間ごとの変化を検討した。平成9年4月、8月及び12月の各測定時間ごとの時積算量は、図3に示すとおりであった。1日の最大時積算量の出現時間帯は、4月は12~13時、8月及び12月は11~12時であり、それぞれ日積算量の15.4

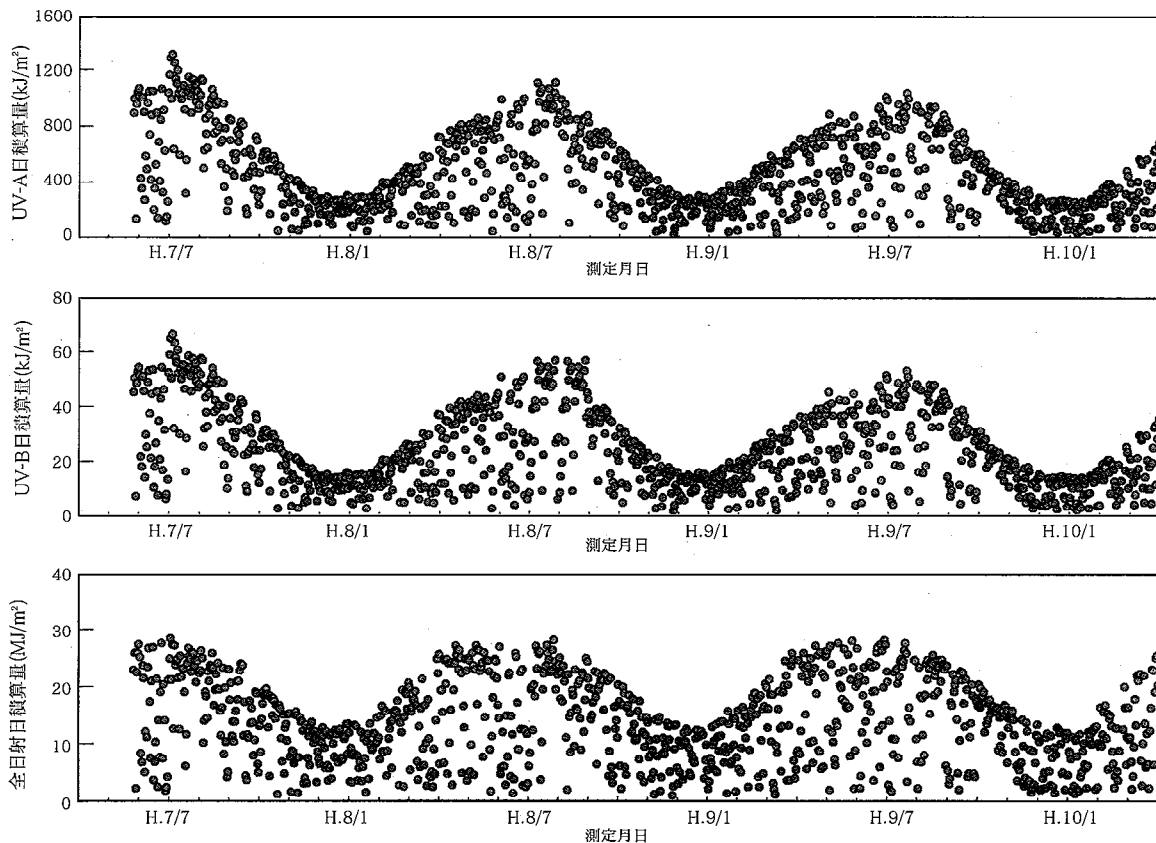


図1 UV-A、UV-B及び全日射日積算量の推移

ま と め

熊本県宇土市でA領域及びB領域紫外線量を測定している。その結果、平成9年4月から平成10年3月までのUV-A、UV-B及び全日射の日積算量から求めた年平均値は、それぞれ437.0kJ/m²、22.4kJ/m²及び13.8MJ/m²であった。UV-A、UV-Bの日積算量月平均値は共に8月が最高値であり、12月が最低値であった。UV-B/UV-Aは、0.0511~0.0519と一定値を示した。また紫外線(UV-A+UV-B)量と全日射量間には正の相関関係が認められた。

UV-Bの10~14時までの時積算量の日積算量に対する割合は、4月で55.9%、8月で53.7%、12月で67.6%であった。

今後さらにデータの蓄積を図り、経年的変化及び季節的消長、更には他の観測地点との比較について検討していく予定である。

文 献

- 1) 日本気象協会編：“気象年鑑(1994年版)”，p.91 (1994).
- 2) 荒木 峻ほか編著：環境科学辞典，p.312 (1985)，(東京化学同人).
- 3) 滝沢行雄：“環境保健入門(小泉明，村上正孝編)，からだの科学・臨時増刊”，p.96 (1990)，(日本評論社).
- 4) 環境庁環境保健部保健調査室訳：“WHO環境保健クライテリア14 紫外線”，p.1(1980)；{WHO：“Environmental Health Criteria 14 ULTRAVIOLET RADIATION”，(1979). Geneve}.
- 5) 木野世紀，植木 肇：熊本県保健環境科学研究所報，25，71 (1995).
- 6) 植木 肇，木野世紀：熊本県保健環境科学研究所報，26，82 (1996).

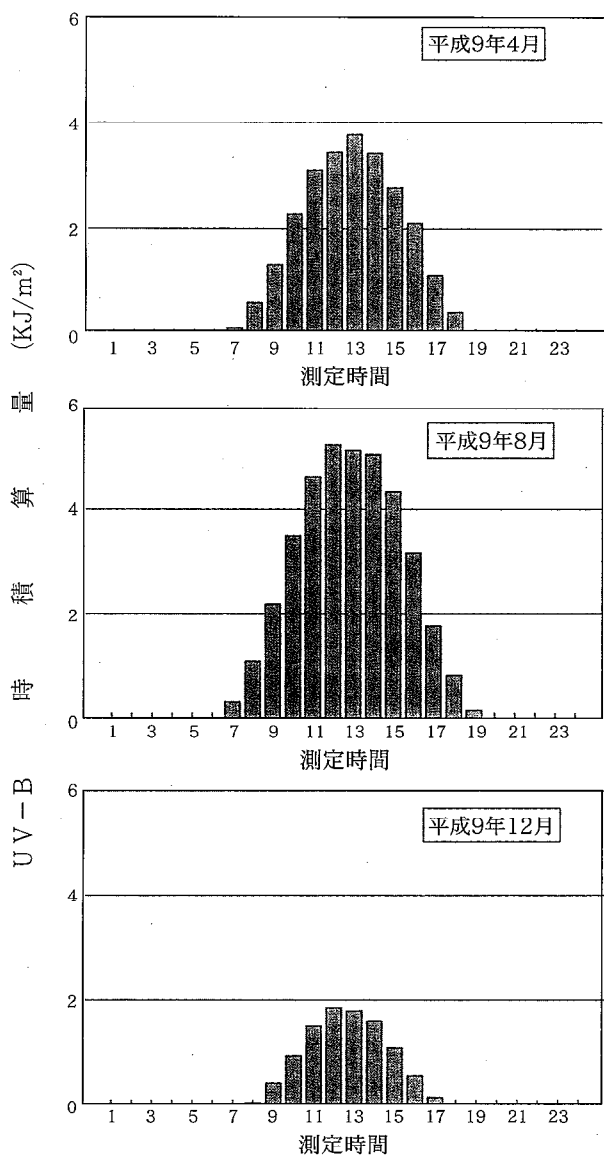


図3 測定時間別時積算量の変化

%, 14.0%, 18.6%を占めていた。また各月の10~14時までの4時間の時積算量は、それぞれ日積算量の55.9%, 53.7%, 67.6%を占めていた。

「おことわりとお願い」 著者

関係各位には大変ご迷惑をおかけしますが、次の理由により、本文中の紫外線量に関する数値は確定値でないことを申し添えます。

なお、学術論文等に引用する際はご連絡ください。
【理由】測定センサーから測定値の増幅変換過程までの信号回路内に異常が認められ、技術的問題として測定値を再確認する必要性が生じたため。

8) 間伐材を利用した木炭の河川水中和能に関する実験

木野 世紀 上本 清次 久保 清

はじめに

阿蘇山に点在する観光施設においては、利用できる飲料水の不足から、飲食等を除いた日常使用する水(トイレ・散水等)として、河川水が利用されている。

阿蘇郡一の宮町の仙酔峡ロープウェイ阿蘇山東駅においても付近を流れる河川の水を水洗トイレに利用している。この河川は阿蘇中岳・高岳方面を水源に持ち、水質は火山地帯にみられる硫黄酸化菌の活動や亜硫酸ガスの影響等で強い硫酸酸性(pH 4.0前後)を示す。

そのためトイレ配管の金属部分の腐食が激しく、修理など維持管理に多大の労力を要しているため、使用水の中和処理が必要とされている。

そこで、管理を担当している県阿蘇事務所林務課では木炭を利用した中和プラントの実用化を検討している。

700℃以上で炭化を行って作られた木炭は2~3%の灰分を含む¹⁾。その成分はカルシウム、カリウム、ナトリウム等の炭酸塩が主である¹⁾。また、木炭表面には、ケトン基(-C=O)を持つ有機化合物が多く存在することから、塩基性表面としての性質を示す¹⁾。木炭自体の親水性も高く、中和剤としての効果が期待されている。間伐材・風倒木の有効利用の一環としても有望である。木炭はこれまでも水質改善には多く試みられており²⁾、研究調査も一定の成果をあげてきたが、中和処理のみに目的を絞った例はほとんど無い。

今回、県阿蘇事務所林務課の依頼により、中和プラント設計への基礎資料を得ることを目的に、間伐材を利用した木炭の河川水中和能に関しての実験を行ったので報告する。

実 験

1 使用木炭

中和能実験に使用した木炭は、間伐材を利用して作られたものを熊本炭化協同組合から譲り受けた。

成分：杉 60% ひのき 30% 松 10%

精練温度：800~850℃

比表面積：340~360m²/g

比重：0.28 灰分：1.9%

pH：8.8 粒径：3~8 cm

pHについては粉碎試料1gに蒸留水100mlを加え5分間煮沸し25℃まで冷却後、濾過して得られた液の

pH値を測定して得た¹⁾。

木炭は予め水道水で洗浄して微粉炭を可能な限り除去した。

2 河川水

仙酔峡ロープウェイ阿蘇山東駅トイレ蛇口より採取したものを使用した。

河川水分析値 (H 9.5.29)

pH : 4.1 (硫酸酸性水)

F⁻ : 2.0mg/l

Cl⁻ : 20.5mg/l

SO₄²⁻ : 144.1mg/l

3 ビーカー静置実験

300mlビーカーに河川水250mlを入れ、様々な容積比率の木炭を沈めて(木炭1~2個程度)静置し、pH値の変化を調べた。なお、pH値の測定には東亜電液pH Meter HM-60Vを使用した。(以下の実験も同様)

4 カラム連続注水実験

17ℓカラム(アクリル製：直径18cm 高さ69cm)に木炭3.1kgを詰め、その上に不織布を敷き、上から木片を用いて木炭が完全に浸漬するように固定した。カラム上部より河川水を注水し(木炭容積比率0.37)、下部のコックからカラム内滞留時間を9.0時間に調節して流出させた。この流出した水を一定時間毎に採取してpH値を測定した。さらに採取した試料水の一部についてはイオン成分の測定を行った。なお、水位が常に一定になるように上部からサイフォンを利用して同一の河川水を補充した。

イオン成分の測定は横河アナリティカルシステムズ(株)製イオンクロマトグラフIC7000Dを使用し、陰イオンカラムICS-A23、移動相溶液に2.5mM Na₂CO₃/1mM NaHCO₃及び陽イオンカラムICS-C25、移動相溶液(溶離液)に4.0mM酒石酸(C₄H₆O₆)と2.0mM 2,6-ピリジンジカルボン酸(C₇H₅NO₄)混合液を用いて流速1ml/min、温度40℃で電気伝導度検出器により定量を行った。検水は測定前に予めクロマトディスク(25AI, 0.45μm)でろ過した。

5 タンク連続注水実験

図1に示すように20ℓポリタンクに木炭2.6kgを詰め、上から重石で押さえ木炭が完全に浸漬するようにした。カラム連続注水実験と同様にポリタンク上部の口より河川水12ℓを注水し(木炭の容積比率0.42)、こ

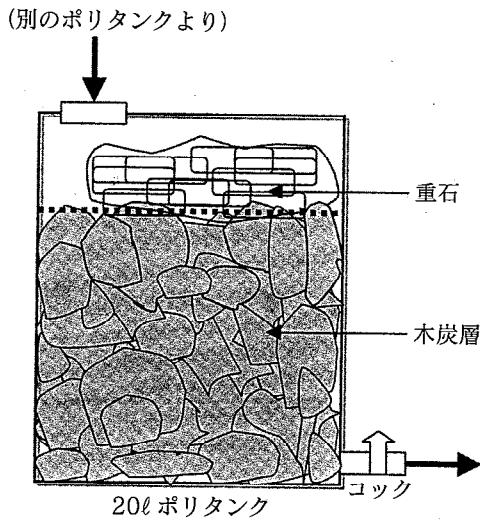


図1 タンク連続注水実験装置

のときの水位は重石部と木炭部の接合部分になるようにした。

下部のコックよりポリタンク内滞留時間を3.1時間～16時間に調節しながら流出させた。流出した水を一定時間毎に100mlづつ採取してpH値を測定した。なお、ポリタンク内の水位ができる限り一定となるようにポリタンク上部の口から同一の水を補充した。

6 タンク静置浸漬実験

49ℓプラスチックコンテナ(49.5cm×33.5cm×29.5cm)に木炭3.8kgを充填し、河川水30ℓを入れほぼ満水の状態にした(木炭の容積比率0.39)。コンテナにはふたをして、木炭を完全に浸漬させた。

一定時間毎にふたを開け、100mlづつ採取してpH値の経時変化を測定した。採取した試料の一部については、カラム連続注水実験の場合と同様にイオン成分を測定した。

結果と考察

図2に示すビーカー静置実験の結果から、河川水が木炭によって中和される事を確認出来た。木炭の容積比率が大きくなるに従い河川水の中和は速く進み、容積比率が0.07以上の場合、約1日でpH値は金属等の腐食が避けられる5.0以上に達した。

このビーカー静置実験の結果をふまえて、現地での動的中和処理を想定してカラム連続注水実験を行った。

図3に示すようにカラム連続注水実験において木炭の容積比率を最大域(0.42)まで上げた場合、カラムに注水し終えた直後の流出水のpH値は既に5.0を超えていた。この流出水はカラム上部から底部に達する

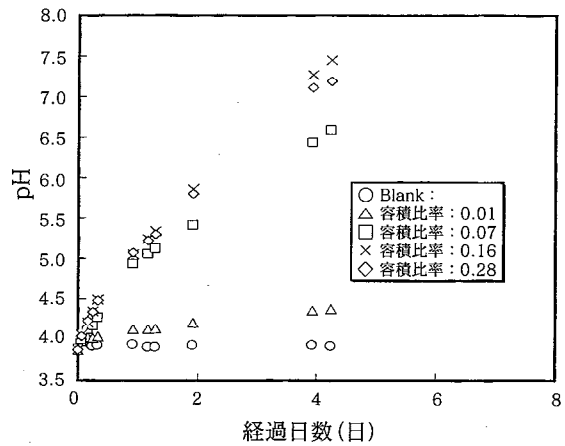


図2 木炭容積比率と接触時間およびpH値の関係 (ビーカー静置実験結果)

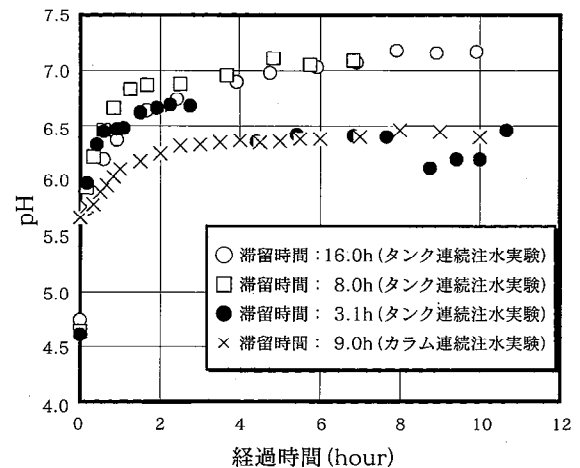


図3 タンク連続注水実験・カラム連続注水実験結果

までに相当数の木炭表面と一様に接触しているのに対し、ビーカー静置実験においては木炭近辺から中和反応が進み全体へ拡散する。このためカラム連続注水実験ではpH値がビーカー静置実験の場合と比較して急激に上昇したものと考えられる。すなわち、中和速度には木炭の容積比率のみならず、木炭と水との接触面積の大きさも重要である。

その後、カラム流出水のpH値は約3.3時間後に6.3となり平衡状態に達した。

次にカラム連続注水実験よりも水の流れ方等の点で現実に近いと思われるタンク連続注水実験を行い、接触時間、すなわち滞留時間の違いによる影響について検討した。図3に示すようにタンク流出水のpH値は、いずれの場合もカラム連続注水実験の結果と同様に時間経過とともに上昇したが、平衡に達するまでの所要時間は、タンク内滞留時間を16.0時間に設定すると約6.6時間、8.0時間に設定すると約1.2時間であった。しかし3.1時間に設定すると平衡に達するまで約2.5時間

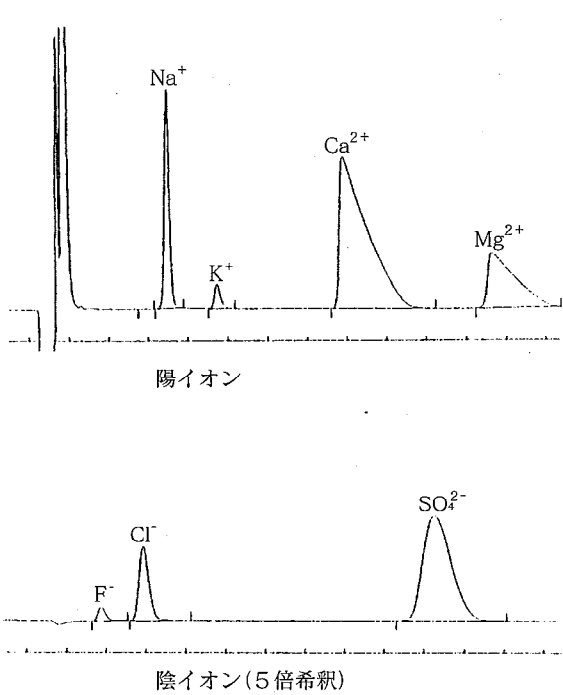


図4 河川水(原水)のイオンクロマトグラム

となり再び長くなった。平衡に達した時の pH 値はタンク内滞留時間が短くなるほど低下する傾向が見られた。

実験に使用した河川水には、図4のクロマトグラムに示すように陽イオンがNa⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺の4種、陰イオンについてはSO₄²⁻の他にF⁻、Cl⁻の3種が含まれていることが分かった。

図5にカラム連続注水実験において木炭から溶出するイオン成分の経時変化を示した。実験の結果、K⁺の濃度が図3に示したpH値の変化に対応して時間経過とともに上昇した。しかし、他のイオン種についてはほとんど濃度変化は認められなかった。

また、表1に示すように、210日間のタンク静置浸漬実験におけるイオン成分溶出量では木炭成分のうち、K⁺濃度が日数経過と共に上昇した。以上のことから、今回使用した木炭から主にカリウム塩が溶出することにより硫酸分が中和されていると考えられる。

一方、河川水(原水)に3.14mg/l含まれていたF⁻濃度が、日数経過と共に減少し、210日後に0.73mg/lまで減少したことは興味深く、これが木炭浸漬の結果によるものかどうかについては更に検討を要する。

ま と め

今回の一連の実験により以下の3点が明らかになった。

- 1 木炭が河川水の中和に有効である。

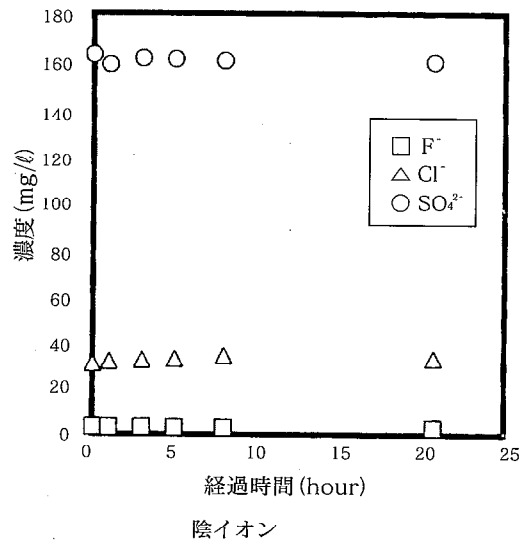
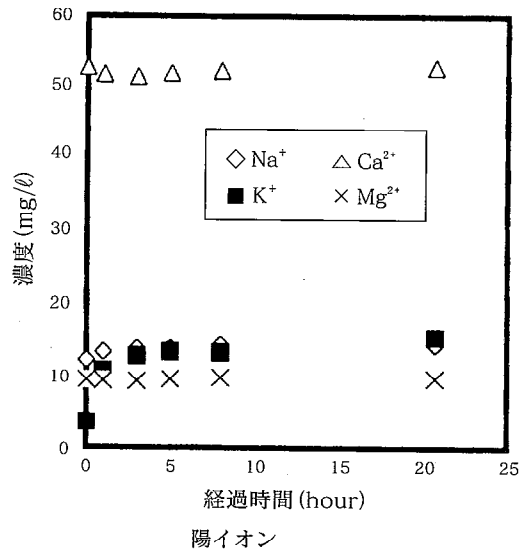


図5 カラム連続注水実験におけるイオン成分の経時変化

- 2 中和速度には木炭の容積比率のみならず、接触面積・接触時間の大きさにも関係する。
- 3 中和は木炭中に含まれるカリウム塩が溶出することによって起こる。

現在、仙酔峡ロープウェイ阿蘇山東駅のトイレ用の河川水は取水せきから一旦貯水槽(有効貯水量36.3m³)に入り、そこからトイレへ流れる構造となっている。今回の中和プラントでは、この貯水槽に木炭を敷設することにより、中和槽として利用することを想定している。取水せきは通常開いており、この貯水槽の水は、トイレの利用がない場合はオーバーフロー口から流出する。シーズンオフ時期(平成9年10月)に水の貯水

表1 タンク静置浸漬実験におけるイオン成分溶出量の変化

	(mg/l)							
	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
河川水(原水)	4.67	12.38	3.74	53.13	9.58	3.14	28.55	159.35
50日後	8.46	16.70	52.30	58.65	10.49	1.31	24.90	154.35
75日後	8.39	17.10	58.25	58.81	10.69	1.09	24.50	155.30
210日後	8.34	17.86	80.55	63.33	11.13	0.73	27.60	157.50

槽滞留時間を調べた結果、約3.8時間であった。観光シーズン中は滞留時間はこれより短くなることが予想され、滞留時間に関係なく常に pH 値が5.0以上の水が得られるように設計しなければならない。

今後はこれらの基礎資料を基に現地における中和槽の実用化に向けて検討を行っていく必要がある。

今回の実験において、多大な御協力をいただいた熊本県阿蘇事務所林務課、熊本県林業研究指導所、仙酔

峡ロープウェイ阿蘇山東駅並びに熊本炭化協同組合の皆様へ深く感謝いたします。

文 献

- 1) 木材炭化成分多用途利用技術研究組合：“木炭と木酢液の新用途開発研究成果集” (1990).
- 2) 炭焼きの会編：“環境を守る 炭と木酢液”家の光協会 (1990).

9) 固相抽出法によるゴルフ場農薬の測定法の検討

藤田 一城

はじめに

ゴルフ場における農薬使用に関して、安全かつ適正な使用の確保及びゴルフ場周辺環境の汚染を防止するため、熊本県では「ゴルフ場における農薬の安全使用に関する指導要綱」および一体的運用を図る「ゴルフ場における農薬の安全使用指針」を定めている。指針に基づき、県では、県内のゴルフ場の排水及びゴルフ場所有井戸の井戸水について農薬を測定している。

従来、測定法は、環境庁の指定する農薬については、環境庁および厚生省告示の方法を改良し実施している。また、この指針には、県独自の農薬も指定されているため本県で検討した方法により測定している。本年度、環境庁告示環水土100号により固相抽出剤を用いる一部一斉分析法が示されたため、県独自に指定している農薬も含めて固相抽出剤を使用する方法を検討したのでここに報告する。

実 験

1 試薬及び機器

ゴルフ場農薬混合標準溶液；林純薬工業製ゴルフ場農薬混合標準溶液 (A, B, C, E液), ベノミル, ピラゾスルフロンエチル, イソキサベン, 関東化学社製農薬標準溶液, アセトニトリル；チウラム測定用和光純薬製, アセトン, n-ヘキサン, 酢酸エチル, ジクロロメタン；残留農薬測定用 (300) 和光純薬製, 固相抽出剤；GL-pak PLS-2 ジーエルサイエンス社製, 固相抽出用送液ポンプ；GL-SPE-PERISTALTIC PUMP720 ジーエルサイエンス社製, 溶出溶媒濃縮装置；ターボバップII ユニフレックス社製, 高速液体クロマトグラフ；Shimadzu LC-10 AD 紫外分光検出器 SPD-10 AV 及び 蛍光分光検出器RF-550 付き 島津製作所製；ガスクロマトグラフ；マグナム (MSD 付 GC) フィニガンマツト社製

2 試料検体水の調整

緑川 (城南橋) での河川水を採水し, 酢酸エチル；n-ヘキサン (1:1) 混合溶媒で洗浄した河川水に農薬標準液を添加して回収実験を行った。添加回収試験は, 3回繰り返した。

3 抽出操作

溶媒抽出法：厚生省 衛水第37号 (平成3年2月28

日) に準拠し, 従来本県においてゴルフ場農薬の測定に使用している方法。

修飾型シリカを使用する固相抽出法：環境庁 環水土第100号 (平成9年4月24日) に基づく方法。

ポリマーを使用する固相抽出法：著者が既に報告している方法¹⁾に, 溶出溶媒として酢酸エチル；n-ヘキサン (1:1) 混合溶液を使用するよう今回改良した方法。

4 チウラム, オキシシン銅, アシュラム, ベノミル, ピラゾスルフロンエチル, イソキサベン, トリクロピル (酸), ベンスリドの定量法

これら8種類の農薬は, 以下の条件により液体クロマトグラフィー法によりそれぞれ標準物質の検量線を作成し行った。

4-1 チウラム

カラム ワコージルCu (4.6mm × 150mm 5μm)
移動相 KH₂PO₄ (pH3.5, 50mM水溶液) : CH₃CN
55 : 45, 1 ml/min

検出器 紫外分光 272nm

4-2 オキシシン銅

カラム Waters Golf pak (6.0mm × 150mm 5μm)
移動相 KH₂PO₄ (pH3.5, 50mM水溶液) : CH₃CN
55 : 45, 1 ml/min

検出器 紫外分光 240nm

4-3 アシュラム

カラム Intersil ODS-2 (4.6mm × 150mm 5μm)
移動相 H₂O : CH₃CN : CH₃COOH
90 : 10 : 0.01, 1 ml/min

検出器 紫外分光 270nm

4-4 ベノミル

カラム Nucleosil100 5C18 (4.6mm × 150mm 5μm)
移動相 H₂O : CH₃CN
80 : 20, 1 ml/min

検出器 蛍光分光 EX285nm Em315nm

gain 4, range 2, sensitivity High, 時定数 1.5

4-5 ピラゾスルフロンエチル

カラム Waters Golf pak (6.0mm × 150mm 5μm)
移動相 KH₂PO₄ (pH3.5, 50mM水溶液) : CH₃CN
45 : 55, 1 ml/min

検出器 紫外分光 240nm

4-6 イソキサベン

カラム Merk LiChospher RP-18
(4.6mm × 250mm 5 μm)
移動相 H₂O : CH₃CN 55 : 45, 1 ml/min
検出器 紫外分光 254nm

4-7 トリクロピル (酸)

カラム Asahi pak (4.6mm × 150mm 5 μm)
移動相 NaClO₄ (pH3.5, 0.15M 水溶液) : CH₃CN
55 : 45, 1 ml/min
検出器 紫外分光 295nm

4-8 ベンスリド

カラム Wakosil Agri9 (4.6mm × 250mm 5 μm)
移動相 KH₂PO₄ (pH3.5, 50mM 水溶液) : CH₃CN
55 : 45, 1 ml/min
検出器 紫外分光 230nm

4-1 ~ 4-8 に共通してカラム温度40°C

5 ガスクロマトグラフィーの条件

使用カラム DB-5 0.32mm × 30m 0.25 μm
(J & W社製)

昇温条件

50°C (2 min) - 25°C/min - 125°C - 5°C/min - 175°C -
10°C/min - 270°C (2 min)

GC 注入方式 スプリット/スプリットレス
(パージ時間15分)

試料導入部温度 260°C

インターフェース部温度 260°C

イオン源温度 230°C

定量質量数

農薬名	質量数	保持時間
イソキサチオン	105	20' 07"
ダイアジノン	137,179	14' 22"
トリクロルホン	109	8' 33"
フェニトロチオン	125,109	16' 42"
イソプロチオラン	118	19' 28"
イブロジオン	314	22' 17"
エクロメゾール	211	8' 22"
キャプタン	79	18' 15"
クロロタロニル	266	14' 26"
クロロネブ	206	9' 09"
トルクロホスメチル	265	15' 55"
フルトラニル	173	19' 32"
メプロニル	119	20' 54"
メタラキシル	206	16' 18"
ナプロバミド	128	19' 20"
ブタミホス	200	19' 22"
プロピザミド	173	13' 55"
ベスロジン	292	12' 13"
ベンディメタリン	252	12' 13"

結果及び考察

1 チウラム, オキシシン銅, アシュラム, ベノミル, ピラゾスルフロンエチル, イソキサベン, トリクロピル (酸), ベンスリドの測定法の検討

これら8種類の農薬は、抽出操作後の定量法として高速液体クロマトグラフの紫外分光検出器及び蛍光分光検出器で行うものであり、チウラム、オキシシン銅、アシュラム、メコプロップについては固相抽出剤での同時抽出法が環境庁告示環水土第100号でも示されている。本来チウラム、オキシシン銅、アシュラム、メコプロップの固相抽出法には、それぞれに厳密な検体水の最適pHがあり同時抽出では最大公約数的なpHに調整して実施している。しかし使用する固相抽出剤の製造会社の種類により検体水の最適pHでさえ大きく変化すると指摘されている²⁾。今回、チウラム、オキシシン銅、アシュラム、ベノミル、ピラゾスルフロンエチル、イソキサベン、トリクロピル (酸)、ベンスリドのすべてを含む検体 (1 ℓ に上記8種類農薬を0.5 μg添加) についてpHを2.0~5.0の範囲で変化させ、その回収率を調べた結果を図1に示す。

今回使用したGL-Pak PLS-2は、チウラム、アシュラム、トリクロピル (酸)、ピラゾスルフロンエチルの回収率がpH3.5以下で80%以上であった。またオキシシン銅、ベノミルの回収率はpH4以上で80%以上であった。これら8種類の農薬と固相吸着剤の吸着は、疎水性相互作用に基づく吸着である。しかしベノミルは、pH3以下で水への溶解性が大きく上昇し疎水性が低下するため、固相への吸着性が低下する。このためベノミルは検体水のpHが3以下に低下した時大きく固相抽出での回収率が低下している。

イソキサベンとベンスリドは、pHによる大きな影響は受けていない。

これら8種類の農薬を一斉に抽出するには厳密にpH3.5に調整が必要であり、操作が煩雑であり時間と労力を多量に必要とする。また抽出後の定量においても、ベノミルは蛍光分光検出器を使用するため、同一HPLC条件での測定の可能性は低い。さらにベノミル以外の7種類の農薬でも最終クリンナップ法が7種類それぞれに必要であり、総合的に判断してpHを3.5以下の検体水とpH4以上の検体水の2系列とすることにした。

2 ガスクロマトグラフを使用する農薬の抽出法の検討

2-1 トリクロルホン (DEP) の検討

環水土第100号では、活性炭カラムを連結し、メタノールにより溶出するよう指示している。著者は、ポリマーの固相吸着剤で他のGCを定量法とする農薬

と同一の条件を用いて行う抽出法を検討するため、検体 (1 ℓ に DEP を 0.5mg 添加) の pH を 3.5 および 環水土第100号と同じ pH を 7.0 に調整して、回収率を比較した。

図 2 に示すように pH 7.0 では、ポリマーの固相吸着剤によるトリクロルホン (DEP) の回収はほとんどみられない。pH を 3.5 に調整するとき 90% 以上の回収が認められた。

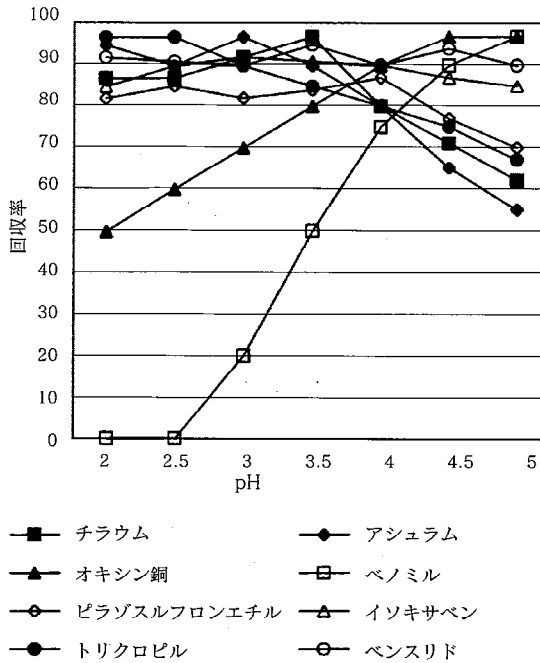


図 1 検体水の pH による農薬の固相抽出での回収率の影響

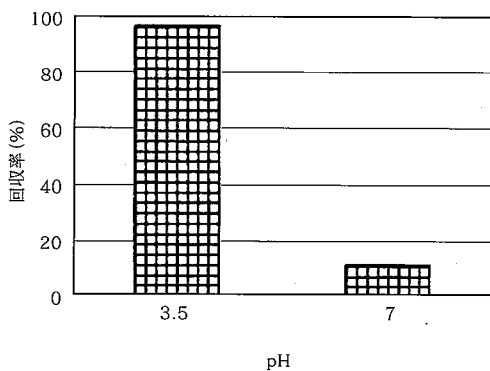


図 2 ポリマー固相抽出剤を使用する DEP の pH による影響

2-2 トリクロルホン (DEP) 以外の GC が定量法の条件である農薬の検討

抽出法は、厚生省衛水第37号に準拠したジクロロメタンでの抽出法 (溶媒抽出法)、環水土第100号の修飾

型シリカを用い溶出溶媒としてアセトンにつづきアセトニトリルを使用する方法 (C18アセトン法)、ポリマー (スチレン-ジビニルベンゼン体) を用い溶出溶媒として酢酸エチル:n-ヘキサン (50:50) の混合溶媒を使用する方法 (ポリマー法) の3種類を検討した。

検体水 (1 ℓ) に 0.5 μg の農薬を添加し上記3種類の抽出法での回収率を図 3 に示す。

C18アセトン法では、エクロメゾール、クロロネブ、ベスロジンの回収率は50%以下であった。環水土第100号ではこの3種類の農薬は、固相抽出ではなく酢酸エチルの溶媒抽出が示されており、シリカ系の固相抽出剤では固相抽出法を適用しにくいものである。ポリマー法では、この3種類の農薬についても、高い回収率が得られており、また従来のジクロロメタンでの溶媒抽出法と同程度の回収率であり今回の方法は、ゴルフ場での使用農薬の測定法として十分に適用できるものである。

イソキサチオン、ダイアジノン、トルクロホスメチルのC18アセトン法は、他の2方法に比べ回収率は低下している。従来の溶媒抽出法とポリマーでの固相抽出では、イソキサチオン、ダイアジノン、フェニトロチオン、イソプロチオラン、イプロジオン、キャプタン、クロロタロニル、トルクロホスメチル、フルトラニル、メプロニル、メタラキシル、ナプロパミド、ブタミホス、プロピザミド、ペンディメタリンについては、イソプロチオランとフルトラニルの回収率が僅かに差が認められるがその他の農薬では回収率の差はほとんどなく、いずれも80%以上の回収率があり、ゴルフ場での使用農薬の測定法としてこのポリマーでの固相抽出法は使用できるものである。

さらに、C18アセトン法では、溶出溶媒として最後にアセトニトリルを使用するため、GC用の測定溶液に検体溶液の農薬以外の物質を必要以上に溶出する可能性が高く、測定に使用する機器のインジェクション部分及びカラムに負荷がかかりさらに誤差を生じる可能性を高めるものである。

ま と め

今回の検討より、ポリマー固相吸着剤を用いるゴルフ場で使用する農薬の抽出法としては、チウラム、アシュラム、ピラゾスルフロエチル、トリクロピル (酸) について検体水を pH 3.0 以下に調整し、オキシ銅、ベノミル、イソキサベン、ベンスリドについて検体水を pH 4.0 以上に調整して固相に吸着後それぞれアセトニトリルで溶出し 8 種類の HPLC 条件により

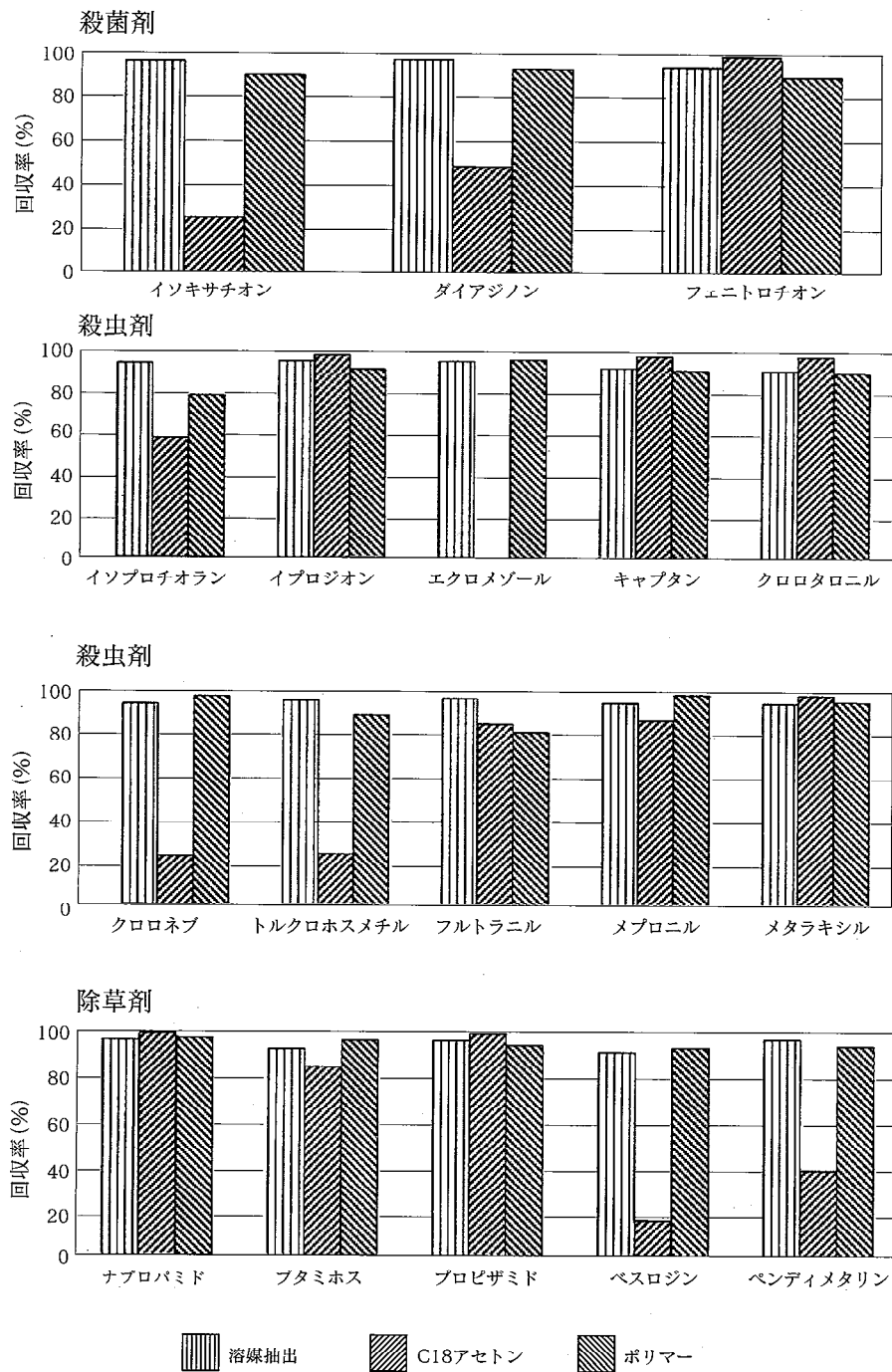


図3 抽出法の違いによる添加農薬回収率

定量する。またトリクロルホン、エクロメゾール、クロロネブ、ベスロジン、イソキサチオン、ダイアジノン、フェニトロチオン、イソプロチオラン、イプロジオン、キャプタン、クロロタロニル、トルクロホスメチル、フルトラニル、メプロニル、メタラキシル、ナプロパミド、ブタミホス、プロピザミド、ペンディメタリンについては、検体水溶液を pH3.0 に調整し、固相に流下し農薬を吸着後酢酸エチル：n-ヘキサン (50:50) で溶出しガスクロマトグラフ質量分析法の

条件により定量する。

文 献

- 1) 藤田一城：熊本県保健環境科学研究所報，24，30 (1994)。
- 2) 佐藤聡美，藪内礼子，山田光一，佐藤弘子，橋本正寿，長谷川友之，千葉寿茂，羽隅邦彦：福島県衛生公害研究所年報，13，88 (1996)。

10) フレームレス原子吸光装置による多元素同時測定条件の検討

榮田 智志 村岡 俊彦

はじめに

最近、微量元素の分析定量に黒鉛炉原子吸光分析法 (GFAAS)¹⁾ や誘導結合プラズマ法 (ICP) が広く適用されている。ICP/MS は多元素を同時に一括して分析できるという特徴を持つが、高濃度のバックグラウンドを含む海水や汚染の激しい工場排水などでは、サンプリングコーンの目詰まりや妨害分子種による干渉が知られるようになってきている。それを避けるためには、前処理としての溶媒抽出操作を伴うことになるが、操作が煩雑になり分析に長時間を必要とするばかりでなく、用いた有機溶媒の環境中への排出による汚染が懸念され注意を必要とする。

一方で、GFAAS は元素ごとに測定条件が異なっており、原則として単元素の測定法とされているが、ICP/MS 程には共存物の影響を受けない。また、近年、装置の改良が進み、多元素を同時に測定可能な原子吸光装置も登場している。本年度から使用している Perkin-Elmer 社製原子吸光分析装置 SIMAA6000 は 6 元素まで同時に分析可能であり、交流平行磁場型ゼーマンバックグラウンド補正を有するため非常に高感度な分析ができるフレームレス原子吸光装置である。そこで今回、多元素を同時に測定可能なこの装置を用いた多元素同時測定時の測定条件として特に灰化温度条件について検討し、また共存塩の影響に関して評価を行った。さらに工場排水について標準液の添加回収実験も行いその定量性について確認したので以下に報告する。

装置及び方法

1 装置

測定には 6 元素まで同時に分析可能な Perkin-Elmer 社製原子吸光分析装置 SIMAA 6000 に、同社製オートサンプラー AS-72 を取り付けたものを使用し、本装置による交流ゼーマン法バックグラウンド補正を行った。黒鉛炉は同社製パイロコーティング済みのものを使用した。As, Se, Pb 及び Cd は高輝度が得られる無電極放電管 (EDL)、その他 Cu, Cr, Mn, Al, Fe 及び Zn については中空陰極ランプ (HCL) を光源として用いた。フローガスとしては高純度アルゴンガスを用いた。

2 試薬・試料

混合標準液は関東化学(株)社製原子吸光用標準液を用

いて 2 系統調製した。一つは、As, Se 及び Cd を 20 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、Pb, Cu, Cr, Mn, Al, Fe 及び Zn を 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ となるように超純水で希釈したもの (以下、混合標準液 1 と言う)、他方は As, Se 及び Cd を 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、Pb, Cu, Cr, Mn, Al, Fe 及び Zn については 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ となるように希釈調製したもの (以下、混合標準液 2 と言う) を使用した。マトリックス修飾剤には、MERCK 社製のマグネシウムマトリックス修飾剤及びパラジウムマトリックス修飾剤 (いずれも原子吸光分析用) を使用した。標準金属溶液、マトリックス修飾剤それぞれに MERCK 社製の超高純度硝酸 (Ultrapur[®]) を添加し、1% 硝酸溶液として用いた。

共存塩検討用として用いた塩で NaCl, KCl については、関東化学(株)社製原子吸光用 1000mg/l 標準液を使用し、CaCl₂, Na₂SO₄ 及び K₂SO₄ は結晶 (特級) を秤り取り超純水により 1000mg/l に調製した (CaCl₂ のみ 2000mg/l) ものを使用した。検討用試料としては県内の 5 つの工場排水 (サンプル: A, B, C, D 及び F) 及び河川水 (サンプル: E) を対象として分析を行った。

3 測定法

本実験では、灰化温度・原子化温度等測定条件の相違を考慮して、測定元素を 2 パターンに分けることにした。As, Se, Cu, Cr 及び Mn を一つのグループとして、また Pb, Cd, Al, Fe 及び Zn をもう一つのグループとしてそれぞれ測定を行った。

測定時にファーンエスが経過する段階は以下の通りである。

乾燥 1 - 乾燥 2 - 灰化 - 原子化 - クリーンアップ

また、使用した吸光度の値は単位時間 (1 s) 当たりの平均ピーク面積である。検量線は、As, Se, Cu, Cr 及び Mn グループの場合、試薬の項で述べた混合標準液 1 を使用することで As, Se が 1, 3, 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、Cu, Cr 及び Mn が 5, 15, 25 $\mu\text{g}/\text{l}$ の濃度範囲で作成した (試料注入量 40 μl)。Pb, Cd, Al, Zn 及び Fe グループの場合、混合標準液 2 を使用することで Cd が 1, 3, 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、Pb, Al, Zn 及び Fe が 5, 15, 25 $\mu\text{g}/\text{l}$ の濃度範囲で作成した (注入量 20 μl)。両グループともブランクとして 1% HNO₃ を使用した。

また、検量線の式は Zn 及び Mn が濃度-吸光度の関係が非線形となる領域で検量線を作成しているため非線形にて計算した。

また、CGD は硫酸酸性、100°Cでの過マンガン酸カリウム消費量から求めた。

結果及び考察

1 灰化温度の検討

1-1 As, Se, Cu, Cr 及び Mn グループ

As, Se はその吸収波長を200nm 付近に持つために、NaCl, KCl 等の共存塩由来の分子によるバックグラウンド吸収からの妨害を受ける。このために As, Se, Cu, Cr 及び Mn の同時測定において、As, Se に対する共存塩由来のバックグラウンド吸収をいかに低減するかが重要となる。今回、灰化温度を上げることによりこれがどの程度低減するかを確認してみた。共存塩としては KCl 500mg/l を使用し、灰化温度を500~1200°Cまで変えた際における As, Se 測定時のバックグラウンド吸収の変化を測定した。測定の際、原子化温度は2200°C (灰化温度500°C時のデータのみ2300°C) とし、試料注入量は40 μ l とした。図1に測定結果を示す。灰化温度の上昇によって KCl によるバックグラウンド吸収が激減することが分かる。この結果から、As, Se, Cu, Cr 及び Mn の同時測定時の灰化温度を1200°Cとした。またこの灰化温度での As, Se の損失は認められなかった (標準液20 μ g/l, 10 μ g/l 注入時灰化温度900°Cで As, Se 吸光度0.221, 0.173に対し灰化温度1200°Cで0.242, 0.178)。

共存物が有機物の場合、灰化段階でかなり除去できるが、塩の場合一般にその沸点が高い (KCl b.p 1500°C) ため灰化段階での除去は As, Se の測定においては困難であるとの報告がなされている²⁾。今回、1200

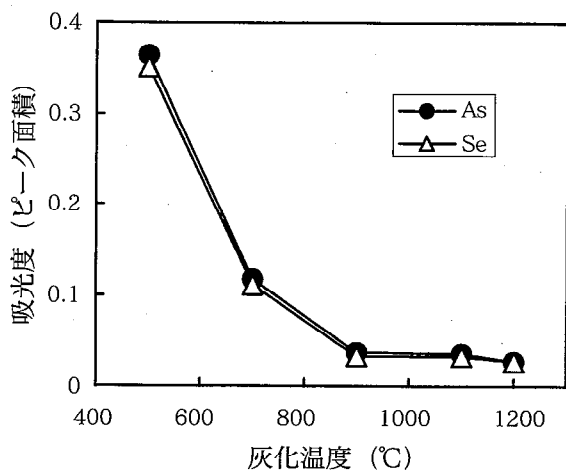


図1 灰化温度とバックグラウンド吸収との関係

°Cにおいてもかなり KCl が除去できたことは Pd-Mg (NO₃)₂ モディファイヤーの添加により灰化段階でのサンプル状態が単純な KCl でなく複雑な混合組成³⁾であることに起因するものと考えられる。

1-2 Pb, Cd, Al, Fe 及び Zn グループ

Cd は灰化する温度が他の元素に比べ低いため、灰化温度も500°C程度の低い温度で測定されることが多いが、共存物の影響を低減するためにはできるだけ高い灰化温度が望まれる。

そこで灰化温度を500~1100°Cまで変化させ Cd が測定可能な灰化温度の上限値を調べた。図2にこの結果を示す。原子化温度は2300°Cとし、Cd については1 μ g/l, 他の元素は5 μ g/l の濃度で試料注入量を20 μ l として測定した。図2より灰化温度800°C付近までは Cd 吸光度の顕著な減少は認められなかった。よって、Pb, Cd, Al, Fe 及び Zn 測定の際の灰化温度は700°Cとした。また、原子化温度が2100°C以下の場合、Pb, Al 及び Fe の吸収ピークが消失してしまったため、原子化温度は2300°Cとした。

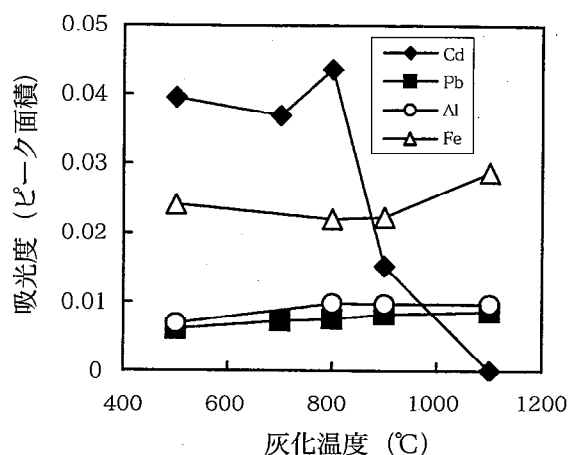


図2 吸光度に対する灰化温度の影響

2 共存塩の検討

2-1 As, Se, Cu, Cr 及び Mn グループ

1-1でも述べたように As, Se は共存塩由来のバックグラウンド吸収による妨害を受ける。そこで、共存塩の種類による影響の違いについて検討した。今回検討した塩は NaCl, KCl, CaCl₂, Na₂SO₄ 及び K₂SO₄ である。これら塩が単独で共存する場合での As, Se 測定時の吸光度に与える影響を測定した。灰化温度は1200°C (Na₂SO₄, K₂SO₄ 添加時は1090, 1200°Cの2段階灰化), 原子化温度は2200°Cとし、試料注入量は40 μ l とした。図3, 4にこの結果を示す。この場合、塩溶液のみ、そして塩溶液に標準液を1 μ g/l となるよう

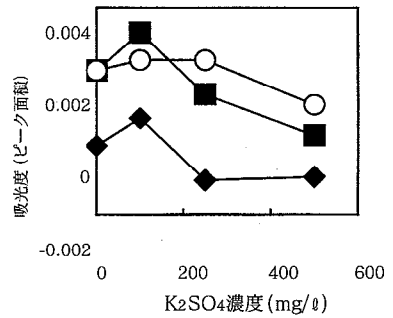
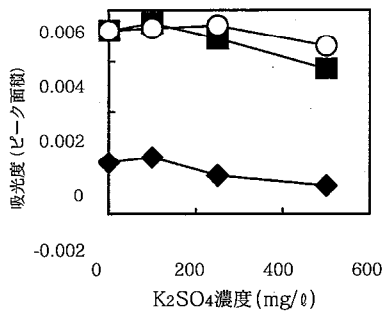
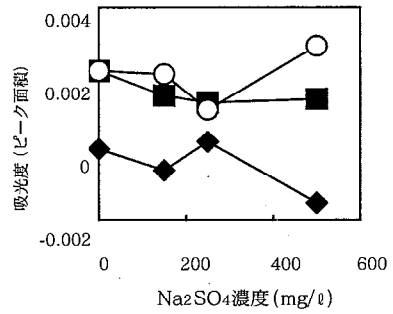
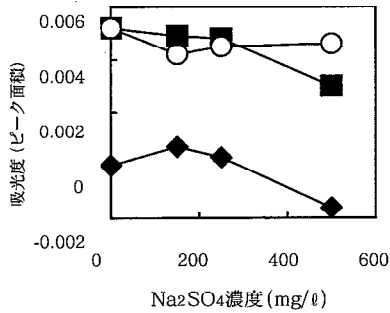
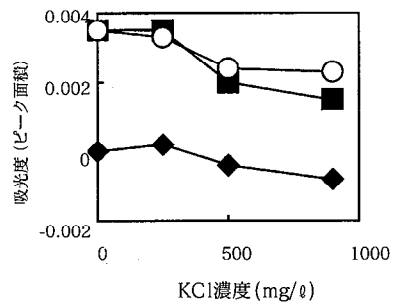
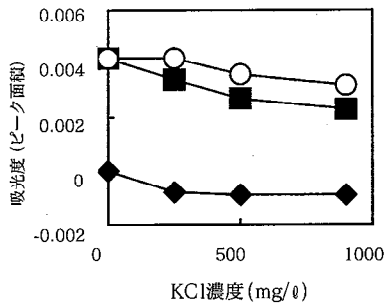
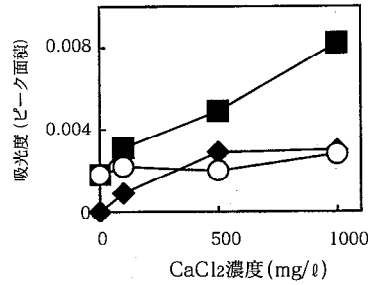
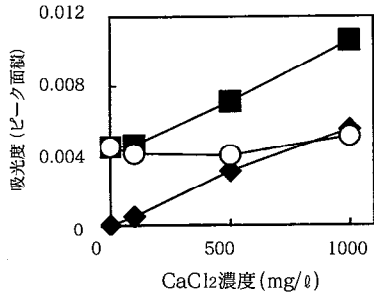
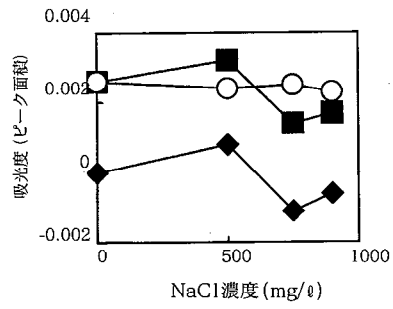
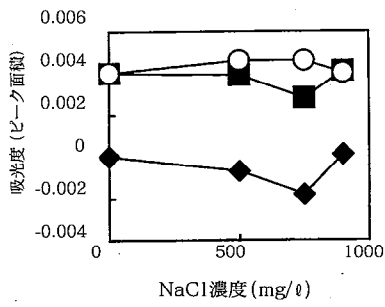


図3 各種塩類のAs吸光度に対する影響

◆: ①標準液添加前
 ■: ②標準液添加後
 ○: ②-①

図4 各種塩類のSe吸光度に対する影響

◆: ①標準液添加前
 ■: ②標準液添加後
 ○: ②-①

に添加した際のそれぞれの吸光度及びこの2つの吸光度の差を示している(標準添加前及び標準添加後のデータはそれぞれブランク値を差し引いているため、塩溶液なしでの標準添加前の吸光度は0となっている)。図3, 4から共存塩は吸光度に影響をあたえており(CaCl₂の場合、吸光度の増加はCaCl₂中に含まれるAs, Seによると思われる), KCl, Na₂SO₄及びK₂SO₄がそれぞれ共存する場合500mg/lで吸光度の減少傾向が見られ、特にK₂SO₄ではSeの減少の度合いが大きいことがわかった。

また表1にはAs, Se, Cu, Cr及びMnの同時測定時における共存塩の影響を示す。各共存塩の濃度はNaCl 900mg/l, CaCl₂ 1000mg/l, KCl 500mg/l, Na₂SO₄, K₂SO₄ 150mg/lである。測定条件は灰化温度1090~1200℃の2段階, 原子化温度2300℃, 標準添加

の際には濃度1 µg/lとなるように添加した。サンプル注入量は40 µlである。表1よりNaCl, CaCl₂では1000mg/l, KClでは500mg/l, Na₂SO₄では150mg/l程度以下ならば5元素すべてがほぼ測定可能であるが, K₂SO₄では150mg/lでもSeの測定が困難になることがわかる。

また表1及び表2からわかるとおり、塩が共存する場合、測定値の相対標準偏差(RSD)が大きくなる傾向が認められた。これは、バックグラウンド吸収の時間変動が激しいために吸収スペクトルの時間変動も大きくなるためである。例としてKCl 500mg/lが共存する場合のSe吸収スペクトルを図5に示す。標準液は1 µg/lの濃度となるように添加した。測定条件は表1における条件と同じである。上図に示した標準液のみの場合と比較して、KCl共存スペクトルの変動が著しいことがわかる。

表1 各種共存塩の吸光度に対する影響 (×10⁻³, n=3)

		NaCl	KCl	CaCl ₂	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
As	b ¹⁾	-1.3	-1.0	0.3	-2.0	0.1
	s ²⁾	4.0	2.5	3.3	1.6	4.4
	s-b ³⁾	5.3	3.5	3.0	3.6	4.3
	RSD % ⁴⁾	24.1	33.4	76.2	66.2	19.0
Se	b	-0.9	-0.4	4.7	-1.6	-0.5
	s	1.0	2.0	6.8	0.5	0.9
	s-b	1.9	2.4	2.0	2.1	1.4
	RSD %	23.8	16.2	37.9	101.0	68.9
Cu	b	2.4	8.0	-0.6	-0.7	-0.9
	s	10.9	15.2	4.9	6.0	5.5
	s-b	8.5	7.2	5.5	6.7	6.4
	RSD %	11.7	1.5	47.5	5.4	6.2
Cr	b	-0.6	-0.7	46.3	0.4	0.6
	s	29.3	28.3	67.7	25.7	25.3
	s-b	29.9	29.0	21.4	25.3	24.7
	RSD %	3.7	0.8	6.7	0.7	0.8
Mn	b	3.2	0.4	19.3	0.3	1.1
	s	31.0	26.4	40.8	23.8	25.0
	s-b	27.8	26.0	21.5	23.5	23.9
	RSD %	3.2	0.5	9.7	0.8	0.5

- 1) 標準添加前 2) 標準添加後 (1 µg/l 添加)
 3) 標準添加後-標準添加前
 4) 標準添加後における RSD %

表2 標準液1 µg/l (共存塩なし)の吸光度 (×10⁻³, n=3)

	As	Se	Cu	Cr	Mn
STD-1	3.9	1.6	6.8	25.3	23.5
RSD %	19.7	2.4	6.1	1.2	2.2

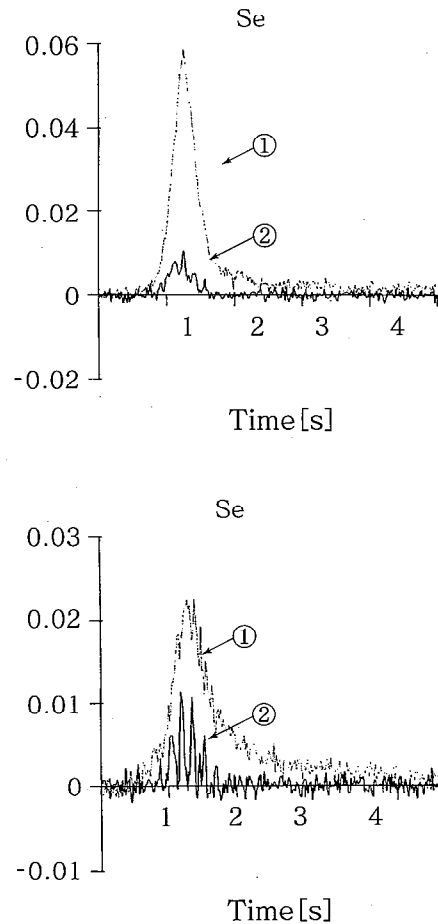


図5 KCl共存時のSe吸収スペクトルへの影響 (上図: KClなし標準液1 µg/l, 下図: KCl共存時標準液1 µg/l, ①バックグラウンド信号, ②原子吸光信号)

表3 各種共存塩の吸光度に対する影響

($\times 10^{-3}$)

	Cd	Pb	Al	Fe	Zn
NaCl b ¹⁾	0.9	-0.1	6.3	-0.6	48.0
s ²⁾	35.7	8.0	14.2	26.7	226.3
s-b ³⁾	34.8	8.1	7.9	27.3	178.3
Na ₂ SO ₄ b	-2.7	-1.6	11.9	-1.9	-36.4
(1000) s	35.3	4.6	24.4	30.2	-25.1
s-b	38.0	6.2	12.5	32.1	11.3
Na ₂ SO ₄ b	-1.3	-0.5	2.3	3.3	-2.9
(250) ⁵⁾ s	35.6	5.7	14.4	30.1	177.1
s-b	36.9	6.2	12.1	26.8	180.0
STD-1 ⁴⁾	38.0	7.4	7.1	20.3	181.0
RSD %	0.5	0.6	7.4	5.9	0.4

- 1) 標準添加前
- 2) 標準添加後 (Cdは1 $\mu\text{g}/\ell$, その他5 $\mu\text{g}/\ell$)
- 3) 標準添加後-標準添加前
- 4) 標準液 Cdは1 $\mu\text{g}/\ell$, その他5 $\mu\text{g}/\ell$ (共存塩なし), RSDはn=3
- 5) Na₂SO₄濃度250mg/ ℓ , 上段(1000)は1000mg/ ℓ を意味する。

2-2 Pb, Cd, Al, Fe 及び Zn グループ

表3にPb, Cd, Al, Fe及びZn同時測定時における共存塩の影響を示す。測定条件は灰化温度700 $^{\circ}\text{C}$, 原子化温度2300 $^{\circ}\text{C}$, 標準添加の際にはCdが1 $\mu\text{g}/\ell$, 他が5 $\mu\text{g}/\ell$ となるように添加した。サンプル注入量は20 $\mu\ell$ である。各共存塩の濃度はNaCl 900mg/ ℓ , Na₂SO₄1000mg/ ℓ , 250mg/ ℓ である。これら元素はAs, Seよりも吸収波長が長いために共存塩の影響は小さい。しかしながら, Na₂SO₄共存時にZnにおいてその影響が見られた。このことから, 多量の硫酸イオンを含むサンプルではその影響を考慮する必要があると思われる。

3 工場排水分析

以上の検討結果をもとにSIMAA 6000による測定条件を以下のように設定した。

As, Se, Cu, Cr, Mn グループ (サンプル注入量40 $\mu\ell$)

乾燥1-乾燥2-灰化1-灰化2-原子化-クリーンアップ

(110) (130) (1090) (1200) (2300) (2450 $^{\circ}\text{C}$)

Pb, Cd, Al, Fe, Znグループ (サンプル注入量20 $\mu\ell$)

乾燥1-乾燥2-灰化-原子化-クリーンアップ

(110) (130) (700) (2300) (2450 $^{\circ}\text{C}$)

上記測定条件により県内5つの事業所排水 (サンプル: A, B, C, D, F) 及び河川水 (サンプル: E) について分析を行った結果を表4, 5に示す。

表4 工場排水及び河川水の分析結果

($\mu\text{g}/\ell$, n=3)

	A	B	C	D	E	F
As b ¹⁾	0.4	0.5	0.7	1.0	1.0	0.8
s ²⁾	1.2	1.7	1.9	1.5	1.7	1.7
RSD % ³⁾	38.9	17.6	7.8	24.6	8.6	6.5
Se b	0.3	0.4	-0.1	0.4	0.2	0.3
s	1.1	0.8	1.0	1.0	0.3	0.7
RSD %	62.4	26.6	38.6	10.5	63.1	43.8
Cu b	4.2	1.8	1.7	6.1	6.2	1.4
s	8.8	6.2	5.6	7.9	9.5	4.9
RSD %	14.6	8.2	4.3	29.4	1.4	26.5
Cr b	0.8	2.4	1.1	2.1	1.7	2.0
s	4.9	6.9	5.7	5.9	6.0	6.4
RSD %	4.5	6.7	3.9	11.0	1.0	6.5
Mn b	37.0	11.8	69.1 ³⁾	116.1 ⁴⁾	77.1 ³⁾	37.1
RSD %	11.2	4.8	0.6	4.5	3.1	0.5

- 1) 標準添加前
- 2) 標準添加後 (As, Seは1 $\mu\text{g}/\ell$, Cu, Crは5 $\mu\text{g}/\ell$)
- 3, 4) 2倍, 4倍希釈時の結果
- 5) 標準添加後の値におけるRSD% (Mnのみ標準添加前)

表5 工場排水及び河川水の分析結果

($\mu\text{g}/\ell$)

	A	B	C	D	E	F
Cd b	0.01	0.04	0.16	0.07	0.10	0.02
s ²⁾	1.16	1.10	1.26	1.31	1.18	0.93
RSD %	2.2	0.5	1.4	1.4	8.2	-
Pb b	1.2	1.7	1.0	1.0	1.1	15.4
s	7.0	7.9	7.3	7.1	7.3	20.3
RSD %	7.3	1.4	1.0	1.2	5.0	1.6
Al ¹⁾ b	65.7	-	-	3696	3195	148.5
Fe ¹⁾ b	120.8	273.2	525.0	243.9	346.1	424.2
Zn ¹⁾ b	31.4	14.6	71.8	25.5	82.3	299.9

- 1) 10倍希釈時の結果
- 2) 標準添加濃度はCd 1 $\mu\text{g}/\ell$, またb, s, RSD (n=3) に関しては表4参照
- 注) サンプルFにおけるCdの値は1回測定時の結果

またAs, Se及びCdに関しては1 $\mu\text{g}/\ell$, Pb, Cu及びCrは5 $\mu\text{g}/\ell$ 標準添加を行った結果も示している。参考値としてICP/MS (FeのみはICP発光) による測定結果, 及びサンプル中の共存物の程度を示すためにCOD値, Na, K及びCa濃度を表6に示す。

表4, 5よりAs, Pb, Cd, Cu及びCrに関して標準添加の結果はほぼ全サンプルにおいて60%以上の回収率を示し, これら元素の報告下限値であるPb 5 $\mu\text{g}/\ell$, Cu, Cr 20 $\mu\text{g}/\ell$ レベルの測定が充分可能であることがわかった。またAl, Fe, Zn及びMnに関して

表6 工場排水及び河川水の共存物濃度及び ICP による測定結果

	A	B	C	D	E	F
COD	6.2	10.1	17.6	74.4	48.7	38.2
Na	28.5	12.9	27.9	113.9	190.0	214.1
K	3.5	11.8	3.5	7.7	9.2	4.0
Ca	11.6	53.6	17.0	82.7	64.1	35.6
Mg	0.6	0.4	5.3	1.8	2.5	1.0
Fe	156	284	507	216	336	394
As	0.8	1.9	1.4	1.6	1.2	0.8
Se	<0.1	2.6	1.8	0.4	<0.1	<0.1
Cu	8.2	4.0	4.3	9.6	9.8	6.3
Cr	0.2	2.2	0.6	1.5	1.1	1.3
Mn	26.8	11.5	78.1	120.3	93.9	31.1
Cd	0.08	0.08	0.2	0.03	0.10	0.10
Pb	1.2	1.4	0.9	1.3	1.6	19.0
Al	74.7	206.9	331.0	—	1573	99.4
Zn	29.8	13.8	50.5	24.1	48.2	224.2

単位：COD, Na, K, Ca, Mgはmg/l, 他はμg/l
測定法：Na, K, Ca, Mg, FeはICP発光, 他はICP/MS

はICP/MS及びICP発光における測定値と著しい差は認められなかった。

しかしながら、Seに関してはいくつかのサンプルにおいて標準添加の際の回収率が低い値となっていた。共存塩による影響と考えられるが、この場合は先の図5に示したように明らかに吸収スペクトル形状の乱れが認められる。よって、Se測定の場合は吸収スペクトルで共存塩の影響を判断する必要があるものと思われる。

ま と め

6元素同時分析が可能なPerkin-Elmer社製原子吸光分析装置SIMAA6000を用いて多元素分析を行う場

合の測定条件、共存塩の影響に関して検討を行った。対象元素はAs, Se, Cu, Cr, Mn, Pb, Cd, Al, Fe及びZnである。測定条件の相違を考慮して測定元素はAs, Se, Cu, Cr, Mn及びPb, Cd, Al, Fe及びZnの2パターンに分けてそれぞれ同時測定条件について検討した。検討の結果、As, Se, Cu, Cr及びMnに関しては灰化温度を1200℃と高めに設定することで共存塩によるバックグラウンド吸収を低減できることがわかった。Pb, Cd, Al, Fe及びZnに関しては灰化温度800℃付近までは顕著なCdの損失が認められなかったことから、灰化温度700℃が適当である。共存塩についてはAsとSe、特にSeに関して影響が認められたが、今回の実験結果からNaCl, CaCl₂ 100mg/l, KCl 500mg/l, Na₂SO₄ 150mg/l程度が単独でそれぞれ共存する場合ならば全元素がほぼ測定可能であった。ただし、K₂SO₄では150mg/l程度の濃度でSe測定に支障をきたすことがわかった。

工場排水等のサンプルに関して実際に分析を行ったところ、今回の測定条件により同時測定が十分可能であった。ただし、幾つかのサンプルに関してはSeの1μg/lレベルの測定が困難であった。よってSeの場合、吸収スペクトルで共存塩の影響を判断する必要があるものと思われる。

文 献

- 1) 原口紘丞, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之 共訳: “微量元素分析の実際”, 第5章 (1995), (丸善).
- 2) 南紘嗣, 石津ゆかり, 篠原厚子, 千葉百子, 厚谷郁夫: 分析化学, 47, 149 (1998).
- 3) 董晓南, 中口讓, 平木敬三: 分析化学, 46, 785 (1997).

11) 飲用地下水からの硝酸性窒素除去の実験 (第2報)

柴田 智志 廣畑 昌章 藤田 一城 永村 哲也 松下 裕 松岡 良三

はじめに

近年、揮発性有機塩素化合物とともに硝酸性窒素による地下水汚染が大きな社会問題となってきている。地下水中の硝酸性窒素としては、生活排水や工場事業場の排水、農地などに散布される肥料、畜舎排水などの排水中、酸性雨等の影響が考えられるが、多くの場合、汚染源を特定しにくい面がある。

硝酸性窒素を多量に含む水や食品を摂取すると酸素欠乏症(メトヘモグロビン血症)を引き起こすとされており、また、硝酸塩はヒトの胃の中でニトロソ化合物を生成し、発ガン性と関係があるのではないかという懸念も指摘されている。

前年度、家庭用浄水器を開発しているメーカーの協力を得て、実際の家庭にイオン交換法による硝酸性窒素除去装置を設置し、その除去効率及び性能についての検討を行い前報¹⁾で報告した。本装置は硝酸性窒素の除去には高い性能を有していることが明らかになった。しかし、硝酸イオンの除去に塩素イオンとのイオン交換法を用いており、その再生に食塩を使用するため多量の塩化物イオンが排水として排出されることが懸念され、硝酸性窒素の除去能だけでなく排水中の塩化物イオンが環境中に与える影響についても十分な考慮が必要になってくるものと思われる。

そこで、前年度に引き続き本装置による硝酸性窒素除去性能の検討を行い、また、排水中のイオン成分、特に塩化物イオンによる環境中への負荷量を考慮して検討を行ったので、あわせて報告する。

測定項目及び分析方法

各項目の分析方法としては、pHはガラス電極法、ECは電気伝導度計により測定を行った。HCO₃⁻は中和滴定法によるpH4.3アルカリ度により計算した。他のイオン成分(Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻及びSO₄²⁻)は、イオンクロマトグラフ法により測定を行った。

測定地点としては、硝酸性窒素が飲用基準を超過し、実際に井戸水を飲用として使用しているT町4地点

(A, B, C, D)及びU町4地点(E, F, G, H)の合計8地点を選び、浄水器を設置してもらった。

調査期間は、平成9年7月から平成10年2月までの8ヶ月間行い、浄水器の排水については10月の1ヶ月分について、3回に分けて採取した。

測定結果及び考察

1 硝酸性窒素除去

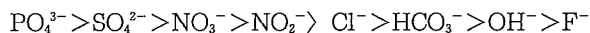
各地点での各月における原水と浄水中の硝酸性窒素濃度及び除去率を表1に示す。硝酸性窒素濃度は最高で16.89mg/lであったが、8ヶ月という長期間の使用においても除去率の低下は見られず、どの地点においても除去率は約9割以上を示す良好な結果となった。これは、今回の調査においても十分な性能が確保されていることが確認され、前年度の結果を支持するものとなった。

2 硫酸イオン濃度

一般に、陰イオンに対するイオン交換樹脂には選択性があり、以下の条件を満たすイオンほど選択性が増加することが知られている²⁾。

- ①イオン価数が大きい
- ②原子番号が大きい
- ③水和イオン半径が小さい

そのため次の順に選択性が大きくなる。



硝酸イオンよりも硫酸イオンの方が陰イオン交換樹脂に対する選択性が高いことから、硝酸イオンと同時に硫酸イオンも除去されることになる。

各地点の原水及び浄水中の硫酸イオン濃度の平均値を表2に示す。原水中の硫酸イオンの平均濃度は10.58mg/lであるのに対し、浄水中の硫酸イオンの平均濃度は0.53mg/lと大部分が除去される結果となった。

非常に高濃度の硫酸イオンが含まれる水の場合は、硫酸イオンによる硝酸性窒素除去能の低下が考えられたが、今回調査した原水中の硫酸イオン濃度程度では浄化性能に影響はないようである。

3 塩化物イオン

陰イオン交換樹脂を使用していることから、樹脂の塩化物イオンと原水中の硝酸イオンとの交換による浄化の後、浄水中には原水中の硝酸イオンに対する分だけ塩化物イオンが含まれることになる。

各地点の原水及び浄水中の塩化物イオン濃度及び平均値を表3に示す。塩化物イオン濃度について、原水中の平均値は15.87mg/lであるのに対し、浄水中の平均値は75.68mg/lであり、今回の調査でも浄水中の塩化物イオン濃度が増加する結果となった。しかし、原

表1 硝酸性窒素濃度及び除去率 (mg/l)

地点 区別	A			B			C			D		
	原水	浄水	除去率	原水	浄水	除去率	原水	浄水	除去率	原水	浄水	除去率
取付時	14.68	<0.01	100	13.81	<0.01	100	10.26	<0.01	100	15.31	<0.01	100
8月	15.04	0.03	99.8	14.41	0.09	99.4	—	—	—	14.19	0.71	95.0
9月	14.85	0.77	94.8	14.95	0.45	97.0	10.33	0.09	99.1	12.04	0.63	94.7
10月	15.37	0.58	96.3	15.77	0.75	95.2	10.34	0.52	95.0	11.13	0.91	91.8
11月	15.05	0.55	96.4	16.89	0.91	94.6	10.85	0.39	96.4	11.87	0.80	93.3
12月	15.24	0.22	98.6	16.04	0.05	99.7	10.38	0.06	99.4	9.89	0.47	95.3
1月	15.82	0.54	96.6	16.20	1.50	90.8	10.51	0.12	98.9	11.82	0.57	95.2
2月	15.56	1.25	92.0	15.81	0.51	96.8	10.56	0.52	95.0	11.35	0.91	92.0

地点 区別	E			F			G			H		
	原水	浄水	除去率	原水	浄水	除去率	原水	浄水	除去率	原水	浄水	除去率
取付時	12.56	<0.01	100	15.17	0.07	99.5	10.76	<0.01	100	10.68	0.01	100
8月	12.53	0.52	95.9	14.88	0.78	94.8	8.08	0.42	94.8	12.42	0.96	92.3
9月	12.35	0.44	96.5	14.12	0.64	95.5	7.82	0.81	89.7	12.29	2.31	81.2
10月	12.56	0.35	97.2	14.44	1.81	87.5	9.44	0.32	96.6	12.34	1.01	91.8
11月	13.50	0.28	97.9	14.77	0.47	96.8	9.44	0.45	95.2	11.64	0.89	92.4
12月	12.85	0.28	97.8	14.94	0.69	95.4	10.46	0.44	95.7	10.97	0.33	97.0
1月	13.43	0.25	98.1	14.00	2.26	83.9	9.19	0.83	91.0	9.99	0.37	96.3
2月	12.00	0.25	97.9	14.60	0.50	96.6	9.38	0.97	89.7	9.58	0.56	94.1

表2 硫酸イオン濃度 (mg/l)

地点	原水	浄水
A	9.42	0.48
B	8.60	0.56
C	5.84	0.41
D	11.82	0.48
E	5.76	0.52
F	12.60	0.66
G	15.66	0.53
H	14.91	0.60
平均	10.58	0.53

表3 塩化物イオン濃度 (mg/l)

地点	原水	浄水
A	15.14	76.65
B	15.48	81.16
C	11.76	71.43
D	12.81	70.47
E	10.77	68.50
F	18.18	80.16
G	11.37	64.42
H	31.45	92.67
平均	15.87	75.68

水中の硝酸イオンが浄水に影響を及ぼすほど高濃度ではなかったこと、及び原水中の塩化物イオン濃度が元々低かったことなどから飲用基準である200mg/lを超過することはなかった。

4 pH

イオン交換法においては課題点として pH の変動が挙げられる。前回の調査では浄水の pH が低下する傾向が見られ、飲用基準を満たしていない場合もあった。

表4に各地点の原水及び浄水中の pH の平均値を示す。今回の調査でも pH の低下傾向が見られ、原水の pH 平均値6.66に対し浄水の pH 平均値は6.37であり、

約0.3ほど低下している結果となった。しかし、今回のような pH が6.3から6.9程度の原水に対しては飲用基準である pH 5.8を下回ることはないようである。

5 排水について

本浄水器は、2本の陰イオン交換カラムを備えており、浄化中のカラムに入る原水の10分の1量の原水を再生剤(食塩)添加塔に導き食塩を溶解させ、その食塩水を再生側のカラムに通し再生を行う。つまり、片方のカラムが浄化を行っている間にもう片方のカラムを再生する仕組みになっている。そのため、この装置の排水には除去された硝酸性窒素及び高濃度の食塩が

表4 pH

地点	原水	浄水
A	6.67	6.52
B	6.88	6.60
C	6.63	6.51
D	6.89	6.68
E	6.61	6.23
F	6.33	5.92
G	6.67	6.36
H	6.57	6.17
平均	6.66	6.37

含まれており、生活排水の処理法及び食塩の使用量如何によっては環境への負荷をもたらす結果となる可能性は否定できない。そこで今回、排水中の Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及び NO_3^- -Nの濃度と排水量について調査を行った。

表5 排水量及び Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及び NO_3^- -N濃度

地点	水量 (ℓ)	Na^+ (g/ℓ)	Cl^- (g/ℓ)	SO_4^{2-} (g/ℓ)	NO_3^- -N (g/ℓ)
A	41.6	1.49	1.92	0.09	0.11
B	44.6	3.65	4.85	0.13	0.22
C	32.9	3.47	4.88	0.06	0.10
D	55.2	2.94	4.12	0.08	0.09
平均	43.6	2.68	3.94	0.09	0.13

表5に、平成9年10月の1ヶ月間、A~Dの4地点について調査した結果を示す。総排水量は平均で43.6 ℓ であった。1ヶ月間で、この10倍量の436 ℓ の浄水を使用したことになる。この間に全調査地点ともに2回ほど樹脂再生を行っているが、1回の樹脂再生に必要な食塩量が150gであるから、排水中の食塩濃度は6.88g/ ℓ 程度であると予想される。実際に排水中の食塩濃度は平均で6.62g/ ℓ であり、ほぼ予想通りの濃度であった。また、 SO_4^{2-} 及び NO_3^- -N濃度についても、ほぼ原水の10倍程度という予想通りの濃度であり、実際に原水から NO_3^- -Nが除去され樹脂再生とともに樹脂から排水へと移行していることが確認された。

しかし、高濃度の NO_3^- -N及び塩化物イオンを含むことから処理法によっては環境負荷になりかねないため、2次汚染を引き起こすことのないよう排水処理については十分な注意が必要である。

ま と め

前年度に引き続き一般の家庭に本浄水器を設置し、イオン交換法による硝酸性窒素除去についてのモニタリングを行った。今回の調査においても、8ヶ月という長期間にわたって硝酸性窒素の除去効率は約9割以上を示し、高い除去性能を有していることがわかった。また、硫酸イオンによる除去率の抑制についても今回の調査では見られなかった。しかし、浄水のpHの低下や排水における高濃度の NO_3^- -Nや食塩については、その処理法を含めて注意が必要であり、今後の検討課題としてあらためて浮き彫りになった。

イオン交換法は他の除去技術に比べ装置及び操作が比較的簡単である³⁾とはいえ、今回、浄水器モニタリングに御協力頂いた方々のアンケート結果からは、イオン交換樹脂の再生操作が面倒であるという意見も寄せられていた。本浄水器は維持管理の簡便化や排水処理について、さらに改良が必要であるが、自家用井戸を飲用とする家庭にとっての対応策として有用な方法となりうる。

謝 辞

最後に、今回本調査に快く御協力頂いた計8家族の方々に感謝申し上げます。また、試作器を提供頂いた浄水器メーカー並びに調査に御協力頂いた町役場の方々に深く感謝致します。

文 献

- 1) 松崎達哉, 廣畑昌章, 藤田一城, 松下 裕, 松岡良三: 熊本県保健環境科学研究所報, 26, 91 (1996).
- 2) 環境庁水質保全局水道管理課: “硝酸性窒素による地下水汚染対策ハンドブック”, p. 225 (1993) (公害研究対策センター).
- 3) 環境庁水質保全局水道管理課・土壌農業課: “土壌・地下水汚染と対策”, p. 149 (1996), ((社)日本環境測定分析協会).

3・4 誌上発表論文抄録

テトラクロロエチレンの水移行性

藤田一城, 廣畑昌章, 松崎達哉*, 小笹康人*, 松岡良三

全国公害研会誌, 22, 15~18 (1998).

テトラクロロエチレン (PCE) が直接排水に混入して排出される以外に, 気相に排出され, その後, 水相へ移行溶解することにより排出される可能性を検討した。アルミ缶 (25×55×22cm) をフッ化ビニルフィルムで覆った実験装置の中での気相から水相への移行性を求めた。気相中の PCE 濃度が大きいとき水相移行濃度及び単位時間移行量が大きくなる傾向 (定性的) が見られた。

*現熊本県環境生活部環境保全課

3・5 学会・研究会発表抄録

高速液体クロマトグラフィーによる魚介類中のホルムアルデヒド分析

小出圭子, 野田 茂, 飛野敏明

日本食品化学学会第3回総会・学術大会 1997年5月26~27日 東京都

魚介類中のホルムアルデヒド分析にHPLC法で測定する方法を検討した。試料を水蒸気蒸留後, 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液でホルムアルデヒドを誘導体化し, それをPS-2ミニカラムでクリーンアップと濃縮を同時に行い, HPLCで測定した。その時の定量下限値は1ppmであった。従来のGC法に比べ, 操作が簡単であり, 使用溶媒も少なくすむ。この方法を用いて, 養殖ふぐや養殖場周辺のタイ, カワハギ等のホルムアルデヒドを測定したが定量下限値以下であった。

九州地区の日本脳炎の疫学とブタ情報の解析

松井 真, 石橋哲也¹, 梶原一人², 船津丸貞幸³, 田本裕美⁴, 小河正雄⁵, 山本正悟⁶, 石踊孝三郎⁷, 糸数清正⁸

第32回日本脳炎ウイルス生態学研究会 平成9年6月18~19日 高松市

九州の各地研における過去3年間の日本脳炎調査結果 (①ブタの抗体保有率, ②ブタワクチン接種との関連, ③ヒトの中和抗体保有率, ④コガタアカイエカの発生消長) について解析した。

1 福岡県保環研, 2 福岡市保環研, 3 佐賀県衛研, 4 長崎県衛公研, 5 大分県衛環研センター, 6 宮崎県衛環研, 7 鹿児島県衛研, 8 沖縄県衛環研

熊本県北部U町の硝酸性窒素汚染について

廣畑昌章, 松崎達哉*, 藤田一城, 松岡良三, 小笹康人*

第5回地下水・土壌汚染とその防止に関する研究集会 平成9年6月24~25日 東京都

平成7年度に行ったU町の硝酸性窒素による地下水汚染の解明調査結果を基に, 周辺の土地利用との関連を考察した。また, 土壌に含まれる硝酸性窒素の鉛直分布を調査した。その結果, 露地畑及びハウス土壌に, より高濃度の硝酸性窒素が含まれ, 地下深部まで達していることが明らかとなった。このことから, U町の硝酸性窒素による地下水汚染は, これら露地畑及びハウスからの化学肥料の溶脱による影響が大きいものと考えられた。

*現熊本県環境生活部環境保全課

日本脳炎の地域における現況—九州地区の疫学とブタ情報の評価—

甲木和子, 松井 真, 西村浩一

衛生微生物技術協議会第18回研究会 平成9年7月3~4日 別府市

九州各地衛研の, 豚の日本脳炎HI抗体の測定結果及び疑わしい患者の検査結果をまとめて発表した。1994年から1996年の豚のHI抗体は, 沖縄県では5月初旬に30%を超えたが, その他の県では7月下旬から出現し, 8月中旬に50%を超えて汚染地区に指定された。コガタアカイエカの数は年々減少し, 日本脳炎ウイルスも分離されなくなっている。患者数は減少しているが, なお少数の発生があった。

底生動物と付着藻との関係に起因する水質の変化

小田泰史, 久保 清, 北岡宏道, 上本清次

日本陸水学会第62回大会 平成9年9月1~3日 奈良市

環境監視地点である湯浦川の広瀬橋において, pHの値が上昇し基準値を超過することが多く, 底生動物の群集組成が崩れ, 礫付着藻が繁茂することから, 付着藻, 底生動物及び水質の調査を行った。その結果, 中・下流域では礫付着藻が繁茂し, 底生動物はグレイザー種の個体数が少なく藻類の生育制御ができない状況であった。さらに, 昼夜の水質調査の結果, 川などの流水においても光合成の影響によりpHとDOが変化することを確認したことを報告した。

阿蘇火山灰土によるリン酸アンモニウムの吸着

藤田一城, 廣畑昌章, 松崎達哉*, 松下 裕, 松岡良三

1997年度地球化学学会年会 平成9年9月17~19日 東京都八王子市

熊本の黒ばく土の起源と考えられる阿蘇火山灰土についてその物理的性状を調べた。他の地域の火山灰に比べ活性アルミナになりうる酸化 Al_2O_3 の比率が低く、表面積においても小さいものであった。また直径10cm高さ75cmのカラムに充填後肥料成分の NH_4^+ と PO_4^{3-} の吸着及びそれに伴うイオン成分の溶出を調べた。 PO_4^{3-} の高い吸着性が見られた。

*現熊本県環境生活部環境保全課

熊本県の日本脳炎検査について

甲木和子, 中村勇久

第56回日本公衆衛生学会総会 平成9年10月16~18日 横浜市

日本脳炎の予防対策の一助として、豚のHI抗体の測定、ヒトの中和・HI抗体の測定、コガタアカイエカの発生消長及び蚊からのウイルス分離を行ってきた。県産豚の抗体は、例年7月下旬から上昇し8月に急上昇して100%に達した。1985年から肥育豚にワクチンを行っているが、その抗体は非接種豚より2週間早く上昇し、2ME耐性になるのも早かった。1994年、1996年ともに、ヒトの中和抗体保有率は30歳代が最も低かった。蚊からのウイルス分離数は年々減少し、それに並行するように患者数も減少している。

底生動物と付着藻に起因する水質の変化

小田泰史, 久保 清, 北岡宏道, 上本清次

第24回環境保全・公害防止研究発表会 平成9年11月19~20日 那覇市

環境監視地点である湯浦川の広瀬橋において、pHの値が環境基準値を超過する傾向にあり、底生動物の群集組成が崩れ、礫付着藻が繁茂することが確認されたことから、付着藻、底生動物及び水質の調査を行った。その結果、上流域では礫付着藻は少なく、中・下流域で繁茂し、底生動物は礫付着藻を摂食するグレイザー種の個体数が少なく、藻類の生育制御ができない状況であり、昼夜の水質調査から光合成の影響によりpHとDOが変化することを確認した。底生動物の摂食による藻類の生育制御は、水質保全の面からも重要な働きをしている。

熊本県A市の硝酸性窒素汚染について

廣畑昌章, 藤田一城, 松下 裕, 松岡良三, 渡辺征紀, 松崎達哉*

第24回環境保全・公害防止研究発表会 平成9年11月19~20日 那覇市

平成8年度に、A市の硝酸性窒素による地下水汚染の機構解明のため、硝酸性窒素濃度の高い井戸の集中していた市中央地域の22地点の水質モニタリング調査を行った。硝酸性窒素濃度と窒素同位体比との散布図において、窒素同位体比8‰を基準に、全調査地点を2群に分類し、それぞれの汚染機構について考察した。その結果、調査地点の大部分が、窒素同位体比8‰未満の第2群に含まれ、近辺の果樹園に施肥される化学肥料の影響が考えられた。

*現熊本県環境生活部環境保全課

熊本県におけるクラミジア性感染症の推移

松井 真, 甲木和子, 中村ゆかり*

第12回熊本県公衆衛生研究会 平成9年11月22日 熊本市

今後のHIV感染症も含めた性感染症(STD)対策の資料とするために、1987~1996年の陰部クラミジアと淋病について全国と熊本県の情報及び本所の検査結果を整理し、検討を加えた。熊本県の女性における陰部クラミジアの報告数は、その実数を反映しているとは考え難い。その原因として皮膚・泌尿器科定点に産・婦人科がないことが考えられる。また、STDは近年増加しており、性感染症に対する認識の低下が推測される。

*熊本県健康福祉部健康増進課

病原大腸菌に関する興味ある事例

原田誠也*, 井手口恵美

第23回九州衛生公害技術協議会 平成9年11月27~28日 鹿児島市

腸管出血性大腸菌O157をはじめとした、病原大腸菌による感染症が依然流行している。本年も当所に腸管出血性大腸菌疑いとして種々の血清型の大腸菌が搬入されたが、これらを検査した中で遭遇した興味深い5つの事例について、その概要を報告した。

*現熊本県食肉衛生検査所

源流域のリーフパックと流水の水生昆虫群集

小田泰史, 久保 清, 村川 弘*, 上本清次

第23回九州衛生公害技術協議会 平成9年11月27~28日 鹿児島市

源流域の落葉が重なりあったリーフパックと流水との異なった二つの生息環境における水生昆虫の摂食機能からみた群集構造について調査した。その結果、リーフパックの群集構造は流水に比べ、個体数は多いが出現種と現存量は少ない。しかし、個体数及び現存量の摂食機能による群集構造は比較的類似している。また、シュレッダー種(落葉破碎食者)が卓越的に出現することはなく、グレイザー種とコレクター種が占める割合が多いことから、溪流域においても礫付着藻及び懸濁態有機物の分解能は大きいことを報告した。

*現熊本県天草保健所

ICP/MSを用いた海水中の多元素同時抽出分析法

村岡俊彦, 久保 清, 福留清秀*

第23回九州衛生公害技術協議会 平成9年11月27~28日 鹿児島市

ICP/MSによる海水中のAs, Sb, Se, Cr, Pb, Cdの同時一括分析を目的として、これら元素の同時抽出法を検討した。その結果、As, Se, Sbの同時抽出のためキレート剤添加前に還元操作(塩酸酸性加熱-KI添加-Na₂S₂O₃添加)が、そしてCrの錯生成速度増大のためにキレート剤添加後に加温操作(60°C15分)が必要なことが分かった。これら還元・加温操作を取り入れることで海水中の1 µg/lレベルのAs, Sb, Se, Cr, Pb, Cdを同時抽出できた。

*現熊本県環境生活部環境保全課

熊本県宇土市におけるA領域及びB領域紫外線量

植木 肇, 塘岡 穰*, 上野一憲, 北岡宏道, 木庭亮一, 木野世紀

第9回熊本県試験研究機関研究発表会 平成9年12月5日 菊池郡合志町

宇土市の研究所庁舎屋上で測定したA領域及びB領域紫外線量(以下UV-A, UV-B)について、平成8年度の測定結果を中心に報告した。UV-A, UV-Bの日積算量の年平均値は476.7kJ/m², 24.4kJ/m²であった。UV-A, UV-Bの各月の平均値は、ともに夏期に高く(7月が最高)、冬期に低い(1月が最低)季節変動を示した。またUV-B/UV-Aは0.051~0.052とほぼ一定値を示し、UV-Bが増加している兆候は見られなかった。1日のUV-B時積算量は12時前後に最大値となり、月により異なるが10~14時の4時間で日積算量の50~60%を占めていた。

*現熊本県土木部下水道課

A市地下水の硝酸性窒素汚染機構解明調査について

廣畑昌章, 藤田一城, 松下 裕, 松岡良三, 渡辺征紀, 松崎達哉*

第9回熊本県試験研究機関研究発表会 平成9年12月5日 菊池郡合志町

平成8年度、硝酸性窒素による地下水汚染調査を行ったA市の汚染機構について考察した。まず汚染源と考えられる6項目について考察した。窒素発生量の試算の結果、生活系、畜産系及び施肥系の3項目が窒素発生量が大きいことが示された。さらに、硝酸性窒素濃度分布と土地利用との比較から、畜産系及び施肥系による汚染の可能性が高いことが示された。

*現熊本県環境生活部環境保全課

ICP/MSを用いた海水中の多元素同時抽出分析法

村岡俊彦, 久保 清, 福留清秀*

平成9年度日本水環境学会九州支部研究発表会 平成10年1月19日 福岡市

ICP/MSによる海水中のAs, Sb, Se, Cr, Pb, Cdの同時一括分析を目的として, これら元素の同時抽出法を検討した。その結果, As, Se, Sbの同時抽出のためキレート剤添加前に還元操作(塩酸酸性加熱-KI添加-Na₂S₂O₃添加)が, そしてCrの錯生成速度増大のためにキレート剤添加後に加温操作(60°C15分)が必要なことが分かった。これら還元・加温操作を取り入れることで海水中の1 μg/ℓレベルのAs, Sb, Se, Cr, Pb, Cdを同時抽出できた。

*現熊本県環境生活部環境保全課

硝酸性窒素による地下水汚染の原因究明—熊本県A市の調査結果—

廣畑昌章, 藤田一城, 松崎達哉*

平成9年度日本水環境学会九州支部研究発表会 平成10年1月19日 福岡市

A市地下水の硝酸性窒素による地下水汚染機構について考察した。まず, 窒素発生量の試算の結果, 生活系, 畜産系及び施肥系の3項目が窒素発生量が大きいことが示された。さらに, 硝酸性窒素濃度分布と土地利用との比較から, 畜産系及び施肥系による汚染の可能性が高いことが示された。さらに, 市中央地域の22地点の水質モニタリング調査の結果, 調査地点の大部分が含まれるグループの窒素同位体比が小さかったことから, 近辺の果樹園に施肥される化学肥料の影響と考えられた。

*現熊本県環境生活部環境保全課

硝酸性窒素による地下水汚染対策検討調査—熊本県U町の汚染機構解明調査—

小笹康人*, 廣畑昌章, 河野孝一*

平成9年度日本水環境学会九州支部研究発表会 平成10年1月19日 福岡市

平成7年度に行ったU町の硝酸性窒素による地下水汚染機構解明調査結果を基に, 平成8年度, 調査地域を町南部地域に絞り, 地下水質モニタリング調査及び土壌に含まれる硝酸性窒素の鉛直分布を調査した。その結果, 地下水質モニタリング調査地域の大部分の窒素同位体比は8‰未満であり, また, 露地畑及びハウス土壌に, より高濃度の硝酸性窒素が含まれていたことから, U町の硝酸性窒素による地下水汚染は, これら露地畑及びハウスからの化学肥料の影響によるものと考えられた。

*熊本県環境生活部環境保全課

熊本県における大気環境の現状と課題

植木 肇

アジアネットワークフォーラム1998(環境分科会) 平成10年2月15日 熊本市

国及び熊本県の環境行政の動向及び環境政策指針, 並びに熊本県における大気環境の現況を報告した。熊本県における大気環境(一般環境, 沿道環境等)の現状と監視体制, 基準達成状況を, 経年的な調査結果を交えて報告した。また個々の問題として, 二酸化窒素問題, 酸性雨問題, 有害大気汚染物質調査の現状についても報告した。このような地域環境問題のほか, 地球環境問題への熊本県の取り組みについてもあわせて報告した。

八代海沿岸海域でのマガキを用いた重金属モニタリングの有効性に関する検討

村岡俊彦, 久保 清, 策 俊郎, 村川 弘*

第32回日本水環境学会年会 平成10年3月16~18日 千葉市

マガキによる海域重金属モニタリングを目的として, 八代海沿岸域を対象にマガキ中の重金属濃度(Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Cu)を調査し, これと諸因子(海水中重金属濃度, 季節, 殻長, 個体重量)との関連について検討を行った。Pb, Ni, Coに関しては海水中の濃度と良い相関を示したのに対してCd, Cuでは個体重量の変動パターンに類似する傾向が見られた。Mn, Zn, Cuについては殻長への依存性が見られ, また季節変動の解析から生殖の影響がうかがわれた。

*現熊本県天草保健所